

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

Comprensibilidad isotérmica de mezclas líquidas binarias

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Emilio Aicart Sospedra

DIRECTOR:

Gloria Tardajos Rodríguez

Madrid, 2015

Emilio Aicart Sospedra

TP
1980
071



x-53-078653-1

COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA DE MEZCLAS LIQUIDAS BINARIAS

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

©Emilio Aicart Sospedra

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía

Noviciado, 3 Madrid-8

Madrid, 1980

Xerox 9200 XB 480

Depósito Legal: M-14661-1980

EMILIO AICART SOSPEDRA

COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA DE MEZCLAS
LIQUIDAS BINARIAS

DIRECTOR

GLORIA TARDAJOS RODRIGUEZ

PROFESOR ADJUNTO DE QUIMICA FISICA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

MADRID - 1979

A mis padres y a Lola

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la Dra. Dña. Gloria Tardajos Rodriguez, Prof. Adjunto del citado Departamento, a quien expreso mi agradecimiento.

Deseo manifestar mi reconocimiento al Prof. Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física de esta Facultad, por haber aceptado la presentación de esta tesis y por su valiosa ayuda durante la realización de la misma.

Igualmente agradezco la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador por el Ministerio de Educación y Ciencia, así como las facilidades que me ha proporcionado el Centro de Cálculo de esta Universidad.

Por último, quiero agradecer la colaboración de todas aquellas personas que de alguna manera me han ayudado en la realización de esta tesis.

I N D I C E

CAPITULO I.- INTRODUCCION.....	1
CAPITULO II.- TECNICA EXPERIMENTAL	7
2.1.- INTRODUCCION	7
2.2.- APARATOS	8
2.2.1.- <u>Instalación de vacío</u>	8
2.2.1.a.- Llenado de ampollas	8
2.2.1.b.- Llenado de piezómetros	11
2.2.2.- <u>El sistema de presión</u>	15
2.2.2.a.- Descripción de las cámaras	15
2.2.2.b.- Medida de la presión	15
2.2.3.- <u>Regulación de la temperatura</u>	17
2.2.4.- <u>Catetómetro</u>	18
2.2.5.- <u>Medida de la densidad de las sustancias puras</u> ..	19
2.3.- METODO OPERATORIO	19
2.4.- DEDUCCION DE FORMULAS	20
2.4.1.- <u>Compresibilidad isotérmica</u>	20
2.4.2.- <u>Variación del volumen con la presión</u>	23
2.4.3.- <u>Funciones de exceso</u>	23
2.4.3.a.- Variación del volumen molar de exceso con la presión	23
2.4.3.b.- Compresibilidad isotérmica de exceso	24
2.4.4.- <u>Cálculo del volumen de mercurio en el piezómetro</u> ..	25
2.5.- COMPROBACION DE LA TECNICA	27
2.5.1.- <u>Calibrado del capilar del piezómetro</u>	27

II

2.5.2.- <u>Disposición de las medidas y resultados experimentales</u>	28
2.6.- ERRORES	39
2.6.1.- <u>Error en el volumen de líquido</u>	39
2.6.2.- <u>Error de la sección del capilar</u>	40
2.6.3.- <u>Error en el número de moles</u>	40
2.6.4.- <u>Error en la compresibilidad isotérmica</u>	41
2.6.5.- <u>Error de la variación del volumen con la presión</u>	42
CAPITULO III.- SUSTANCIAS PURAS	43
3.1.- PUREZA DE LA SUSTANCIA.....	43
3.1.1.- <u>Mercurio</u>	43
3.1.2.- <u>Ciclohexano, benceno, tolueno y n-alcenos</u>	43
3.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LOS n-ALCANOS	44
3.2.1.- <u>Medidas de compresibilidad isotérmica</u>	44
3.2.2.- <u>Variación del volumen molar con la presión</u>	52
3.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CICLOHEXANO, BENCENO Y TOLUENO	56
3.3.1.- <u>Compresibilidad isotérmica</u>	56
3.3.2.- <u>Variación del volumen molar con la presión</u>	56
3.4.- COMPARACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES ²	58
3.5.- DISCUSION	63
CAPITULO IV.- MEZCLAS BINARIAS DE CICLOHEXANO CON n-ALCANOS	65
4.1.- VOLUMEN DE EXCESO	65
4.2.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA	67
4.3.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION	97

4.4.- FUNCIONES DE EXCESO, κ_T^E Y $(\partial V^E/\partial p)_T$	126
CAPITULO V.- MEZCLAS BINARIAS DE CICLOHEXANO, BENCENO Y	
TOLUENO.....	133
5.1.- VOLUMEN DE EXCESO	133
5.2.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA	135
5.3.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION	136
5.4.- FUNCIONES DE EXCESO, κ_T^E Y $(\partial V^E/\partial p)_T$	154
5.5.- SISTEMA CICLOHEXANO + BENCENO: COMPRESIBILIDADES Y	
CAPACIDADES CALORIFICAS	157
CAPITULO VI.- TEORIA DE FLORY	166
6.1.- INTRODUCCION	166
6.2.- ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFELDER Y GRADOS	
DE LIBERTAD DE PRIGOGINE	167
6.3.- FUNCION DE PARTICION Y ECUACION DE ESTADO DE FLORY.	169
6.4.- FORMULACION PARA MEZCLAS BINARIAS	172
6.5.- OBTENCION DE LOS PARAMETROS PARA LIQUIDOS PUROS....	175
6.5.1.- <u>Deducción teórica</u>	175
6.5.2.- <u>Coeficiente de expansibilidad</u>	176
6.5.3.- <u>Cálculo de V^*, T^* y P^*</u> :	177
6.5.4.- <u>Cálculo de v^*, r_1 y r_2</u>	180
6.6.- CALCULO DE s_1/s_2 Y DE LA FRACCION DE SUPERFICIE θ_2 .	181
6.7.- APLICACION DE LA TEORIA A MEZCLAS BINARIAS.....	184
6.7.1.- <u>Obtención del parámetro χ_{12}</u>	184
6.7.2.- <u>Cálculo del calor de mezcla</u>	193
6.7.3.- <u>Cálculo del volumen de exceso</u>	193
7.- DISCUSION	194

CAPITULO VII.- TEORIA DE PATTERSON	197
7.1.- INTRODUCCION	197
7.2.- ECUACION DE ESTADO	198
7.3.- PARAMETROS PARA LIQUIDOS PUROS	200
7.4.- MEZCLAS BINARIAS	204
7.4.1.- <u>Formulación</u>	204
7.4.2.- <u>Aplicación de la teoría</u>	205
7.4.3.- <u>Cálculo del calor de mezcla</u>	210
7.4.4.- <u>Cálculo del volumen de exceso</u>	213
7.5.- DISCUSION	214
RESUMEN Y CONCLUSIONES	217
BIBLIOGRAFIA	220

CAPITULO I

INTRODUCCION

Para estudiar el grado de precisión de las distintas teorías es necesario disponer de un extenso campo de medidas experimentales y de series completas de medidas de funciones de mezcla que nos permitan el cálculo de las funciones de exceso. Estas están relacionadas estrechamente con las fuerzas intermoleculares y con su determinación puede llegarse a conclusiones importantes en relación con dichas teorías.

La compresibilidad isotérmica tiene gran interés debido principalmente a la aplicación directa de las medidas de esta propiedad de equilibrio para el cálculo de los distintos parámetros de las ecuaciones de estado formuladas por las más recientes teorías.

Las técnicas experimentales existentes para la determinación de la compresibilidad isotérmica pueden clasificarse en tres grupos:

- a) Medida directa de la compresibilidad isotérmica
- b) A partir de la compresibilidad adiabática
- c) Por ultracentrifugación

Para obtener la compresibilidad isotérmica κ_T , a partir de la adiabática κ_S , es necesario utilizar la expresión

$$\kappa_T = \kappa_S + \alpha^2 TV / C_p$$

en la cual α es la expansibilidad, T la temperatura, V el volumen molar y C_p la capacidad calorífica a presión constante. Algunos autores¹⁻⁴ obtienen la compresibilidad adiabática por medida directa, sin embargo la mayoría de los investigadores⁵⁻¹⁵ prefieren calcularla a partir de medidas de la velocidad del sonido u , mediante la relación

$$\kappa_S = Vu^{-2}$$

No obstante, en ambos casos es necesario conocer la capacidad calorífica a presión constante, magnitud que en la bibliografía se encuentra medida para escasos sistemas.

La técnica c) descrita por Dayantis¹⁶ en 1968 utiliza las propiedades de un sistema óptico para calcular la compresibilidad isotérmica por ultracentrifugación. Dayantis obtiene una ecuación mediante la cual puede calcularse κ_T a partir de la densidad y el índice de refracción del líquido, la velocidad angular y otras variables dependientes del sistema óptico. Este método está siendo utilizado en los últimos años por Richard, Rogers y Burkat¹⁷⁻²¹.

En la presente memoria se ha utilizado la técnica a) de medida directa, mediante la cual se puede obtener la compresibilidad isotérmica a partir de las medidas del cambio de volumen producido al variar la presión. De esta forma han medido κ_T bastantes investigadores²²⁻³⁰. La técnica seguida por nosotros es la descrita por Díaz Peña y McGlashan²⁶ que será explicada con detalle en el siguiente capítulo.

Desde finales del siglo pasado, el estado líquido ha sido objeto de numerosos estudios en un esfuerzo para comprender su comportamiento, ya se trate de líquidos puros o de mezclas. Aunque se han hecho

muchos progresos y formulado numerosas teorías, todavía estamos lejos de poseer una adecuada teoría para mezclas de líquidos.

Para construir una teoría de mezclas de líquidos se requiere esencialmente dos tipos de información

- 1) Conocer la estructura de los líquidos, es decir, la forma de colocarse las moléculas en el espacio y
- 2) Conocer el grado de interacción entre las moléculas, o lo que es lo mismo poseer información de las fuerzas intermoleculares.

Desafortunadamente se dispone de poca información en ambos aspectos, por lo que todas las teorías deben asumir simplificaciones con objeto de superar esta desventaja.

La primera teoría del estado líquido es el modelo de red debida a Van Laar y Lorentz³¹ y ampliada posteriormente por Hildebrand y Scott³² y Guggenheim³³. Este modelo supone al líquido formando una red rígida donde cada molécula, que ocupa un punto singular de la red, se encuentra oscilando alrededor de su posición de equilibrio. Esta suposición, cierta para un sólido, es cuestionable para un líquido, pues en éste si bien existe un orden, es solo local y de corto rango. Además al suponer la red rígida, esta teoría no considera los cambios en la distancia intermolecular originados por los cambios de composición lo que conduce a suponer nulo el volumen de exceso.

En 1937 Eyring y Hirschfelder³⁴ publican su teoría basada en un modelo de celda y poco después Lennard-Jones y Devonshire³⁵ utilizan por primera vez este método para interpretar las propiedades termodinámicas de un líquido en términos de las fuerzas intermoleculares. Este modelo supone el líquido dividido en una red regular de

celdas con una molécula confinada en cada celda y vibrando alrededor de su posición media en la celda. De este modo se introduce el espaciado regular de las moléculas con una distancia intermolecular media del orden del diámetro molecular.

Al prohibir el intercambio de moléculas entre celdas se comete un error en el cálculo de la entropía del sistema que se corrige adicionándole a ésta un término llamado entropía comunal. Este modelo presenta dos defectos principales: desprecia todas las configuraciones con mas de una partícula por celda, y suprime la correlación en el movimiento de las moléculas en celdas vecinas.

Posteriormente, Kirkwood³⁶ demostró que con esta teoría se podía obtener, para sustancias puras una función de partición exacta mediante aproximaciones matemáticas claramente definidas. Por otro lado, Prigogine y col.³⁷, Rowlinson³⁸ y Kirkwood y Salsburg³⁹ ampliaron el modelo de celda a sistemas multicomponentes.

El modelo de celda ha sufrido modificaciones posteriores con el ánimo de mejorarlo siendo la principal la teoría con huecos⁴⁰⁻⁴⁶ según la cual algunas celdas están vacías por lo que la energía potencial depende de la situación de las moléculas vecinas y además del número de ellas.

Por otra parte, a partir del teorema de estados correspondientes en la forma desarrollada por Pitzer⁴⁷, Longuet-Higgins⁴⁸ formuló su teoría de las disoluciones conformes obteniendo la energía libre de mezcla expresada en términos de las propiedades de los componentes puros y de las fuerzas intermoleculares. Su principal interés radica en la independencia de cualquier modelo estructural, por lo que a pesar de los criticismos, este modelo puede servir como guía para el

desarrollo de posteriores teorías.

Unos años mas tarde Prigogine, Bellemans y Englert-Chowles⁴⁹ publican la teoría del potencial medio en la que combinan las ideas básicas de la teoría de disoluciones conformes con el modelo de celda. Esta teoría introduce la dependencia de la composición para las constantes de interacción, puesto que parece razonable reemplazar la suma de interacciones de los distintos pares de moléculas por una interacción media dependiente de la fracción molar de la mezcla. Sin embargo, la desventaja de este modelo es que calcula las funciones de exceso de la mezcla mediante un método gráfico.

Mas recientemente, Flory, Orwoll y Vrij⁵⁰, adoptando un potencial de esferas rígidas, han obtenido una función de partición para líquidos en cadena, los cuales los suponen divididos en segmentos. A continuación generalizan su ecuación de estado para aplicarla a moléculas de diferente forma y tamaño, y posteriormente a mezclas, con la ventaja de mantener la misma ecuación que para líquidos puros e introduciendo tan solo un parámetro que representa la interacción entre segmentos vecinos. Los parámetros de la ecuación de estado para las sustancias puras se pueden obtener directamente a partir de la compresibilidad isotérmica, la expansibilidad y el volumen molar. Esta teoría predice resultados bastantes buenos de las funciones de exceso, lo que unido a su relación directa con la compresibilidad isotérmica nos ha decidido a usarla en este trabajo, detallándose mas ampliamente en el capítulo VI.

Ultimamente Patterson y col.⁵¹ han generalizado la teoría de Flory utilizando diferentes potenciales entre los segmentos en cadena. Este modelo, como es natural, resulta bastante mas complicado

por lo que, con el fin de comprobar si un modelo generalizado mejora las predicciones de la teoría de Flory, hemos realizado un estudio de él en el Capítulo VII aunque solo para un potencial tipo Lennard-Jones.

Ambas teorías, la de Flory y la de Patterson se han comprobado a partir de las medidas experimentales de la compresibilidad isotérmica que se presentan en esta memoria y que son los sistemas binarios formados por ciclohexano con la serie de *n*-alcanos desde el *n*-hexano al *n*-pentadecano a excepción del *n*-undecano, ciclohexano + benceno, ciclohexano + tolueno y benceno + tolueno a 298,15 , 308,15 , 318,15 y 333,15 K en todo el rango de fracciones molares incluido las sustancias puras.

Los sistemas ciclohexano + *n*-alcanos se han elegido para completar la serie de medidas que para estos sistemas se vienen realizando en este departamento, como son la medida del calor de mezcla y el volumen de exceso. En cuanto a los sistemas binarios compuestos por ciclohexano benceno y tolueno se han elegido para comprobar los efectos de la aromaticidad y de los sustituyentes en la función de exceso, aparte de que también para estos sistemas se disponen ya de datos de otras funciones de exceso, con lo cual se amplían las medidas de funciones de mezcla para estos sistemas.

CAPITULO II

TECNICA EXPERIMENTAL

2.1.- INTRODUCCION

Como ya hemos citado, las medidas de compresibilidad isotérmica de este trabajo han sido obtenidas por el método directo, que consiste en observar los cambios de volumen de la sustancia con la presión manteniendo la temperatura constante.

El intervalo de presión aplicado por algunos autores²³⁻²⁵ es muy amplio y puede llegar hasta 10.000 atmósferas (1 atm=101,325 kPa). De esta forma obtienen la variación de la compresibilidad con la presión y utilizan la ecuación de Tait⁵² o la de Hudleston⁵³ para obtener la compresibilidad isotérmica extrapolada a presión cero. En nuestro caso el intervalo de presiones aplicado fué mucho menor, aproximadamente de 0-2 MPa, de modo que obtenemos una variación lineal del volumen con la presión. Con ello no hace falta extrapolar a presión cero y además el intervalo de presiones estudiado por nosotros lo ha sido con mayor precisión.

El método utilizado se describe brevemente así: la sustancia que deseamos medir, previamente desgaseificada en una ampolla, la confiamos a vacío en una de las ramas de un piezómetro, mientras que la otra es un capilar calibrado; en ésta mediante un catetómetro medimos

las variaciones de la altura del líquido a diferentes presiones. Mientras transcurre todo el proceso de medida la temperatura debe permanecer constante. Para todo ello fué necesario disponer de los aparatos que describimos a continuación.

2.2.- APARATOS

Para la realización de las medidas experimentales se dispuso de una instalación que consta de las siguientes partes:

- a) Instalación de vacío para la desgasificación de las sustancias y posterior llenado de los piezómetros.
- b) Sistema de presión constituido por las cámaras de presión y un manómetro de precisión.
- c) Sistema para la regulación precisa de la temperatura con todos los accesorios necesarios, es decir, termostatos, calefactores, refrigerantes, etc.
- d) Catetómetro eléctrico de precisión.

2.2.1.- Instalación de vacío

Cuando la sustancia objeto de medida se introduce en el piezómetro para medir su compresibilidad, debe estar totalmente desgasificada y conocerse perfectamente la cantidad introducida. Para ello la línea general de vacío consta de dos ramas; una en la que se desgasifica la sustancia y se llenan las ampollas y la otra donde se cierran los piezómetros previo trasvase de la sustancia de la ampolla a aquél.

2.2.1.a.- Llenado de ampollas

Las ampollas utilizadas en este trabajo están fabricadas de vidrio Pyrex y su capacidad es de unos 7 a 11 cc. La parte A de la fi-

gura 2.1 muestra el tipo de ampollas utilizadas. La parte superior de éstas consiste en un cono esmerilado E por el cual se unen a la línea de vacío, en la parte inferior existe una zona de rotura r, donde el vidrio es menos resistente. La capacidad útil de llenado de la ampolla es desde la zona r hasta el estrangulamiento.

Las ampollas, antes de unir las a la instalación para su llenado, se limpian y pesan hasta peso constante. Tal como se muestra en la figura 2.1, la sustancia a medir se introduce en el depósito B el cual se cierra a la llama por su estrangulamiento L. Una vez extraído el aire cerramos la llave C y dejamos descongelar la sustancia con lo que el aire que tenía absorbido será desprendido en parte. A continuación volvemos a congelar la sustancia y extraemos el aire abriendo nuevamente la llave C. Esta operación es necesario repetirla de 5 a 7 veces según las características de la sustancia hasta que en la ampolla, con la llave C cerrada se conserve el vacío. Para ello disponemos de detector de vacío, el cual da un color característico en presencia de trazas de aire.

Una vez conseguido el vacío, la sustancia se destila al depósito lateral D enfriándolo lentamente y si es necesario calentando un poco la sustancia del depósito B pero debiendo llevar cuidado para evitar que salte sustancia debido a la ebullición. Cuando la sustancia esté traspasada al depósito D se hace vacío y luego cerrando la llave C se deja fundir por última vez. Estamos ya en disposición de recoger la sustancia en las ampollas A. El proceso a realizar es idéntico al paso del depósito B al D. Generalmente tenemos tres ampollas de diferente capacidad para obtener distintas cantidades de sustancia y poder preparar toda la gama de fracciones molares.

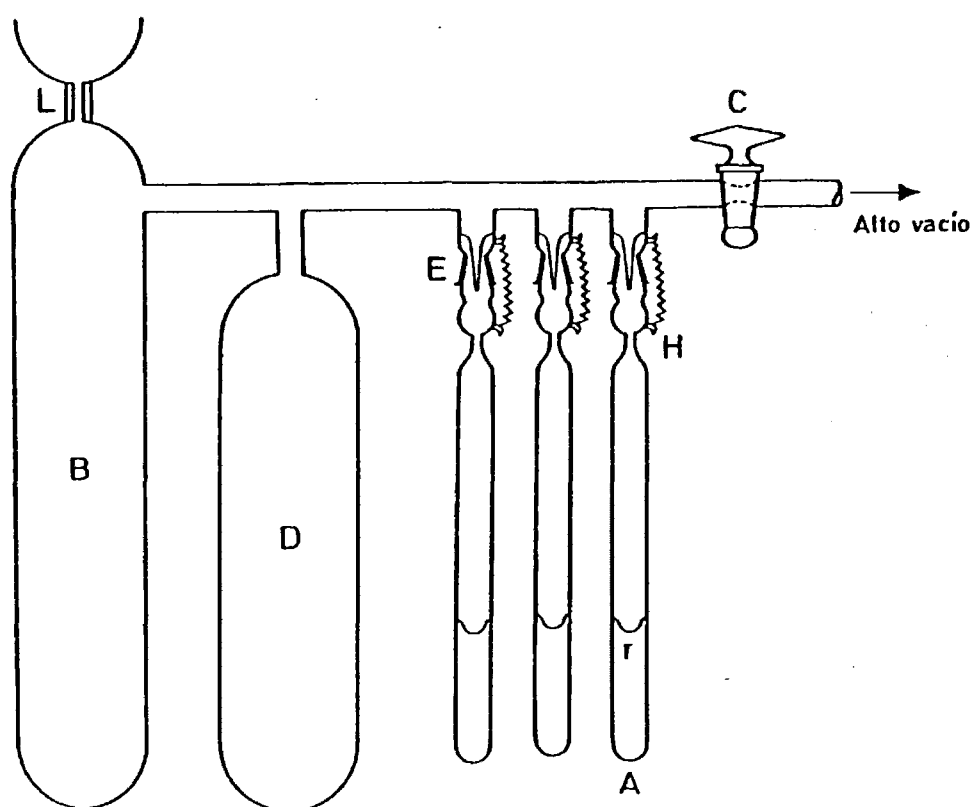


FIG. 2.1.—Llenado de ampollas

Cuando las ampollas contengan la cantidad de liquido deseada, manteniendo la sustancia congelada, hacemos vacio y las cerramos a la llama con un soplete por el estrangulamiento H. En esta operación debe mos llevar cuidado para evitar que salten trozos de vidrio fundido, ni se formen hebras, ya que posteriormente y una vez limpios y secos el cono esmerilado y su correspondiente ampolla deberán pesarse nuevamen te para que por diferencia con el peso de la ampolla vacia podamos co nocer la cantidad de sustancia confinada.

2.2.1.b.- Llenado de piezómetros

El piezómetro utilizado por nosotros, que se muestra en la figura 2.2, es análogo al usado por Díaz Peña y McGlashan²⁶. Se ha - construido de vidrio Pyrex y consta de dos ramas, una de aproximadamen te 0,9 cm. de diámetro interno en el cual se alojará la sustancia a me dir y la otra es una rama capilar de unos 0,70 mm. de diámetro perfecta mente calibrado por nosotros. Esta rama, por la parte superior termina en un ensanchamiento A y un cono esmerilado G para poderlo unir a la instalación de vacio. En el ensanchamiento A se recogerá el mercurio que se vaya desplazando al aumentar la temperatura, ya que deberemos ajustar el menisco de mercurio a la altura deseada (la parte superior del capilar), para empezar la experiencia.

Para llenar el piezómetro con la sustancia realizamos el montaje que se muestra en la figura 2.3. Si se trata de una mezcla in troduciremos en la rama de mayor capacidad un pequeño muelle completa mente limpio para que moviéndolo con un iman desde el exterior podamos homogeneizar la mezcla. Debajo de cada ampolla colocaremos sendos imanes y seguidamente uniremos el piezómetro a la ampolla o ampollas por el estrangulamiento D, según se trate de medir la compresibilidad

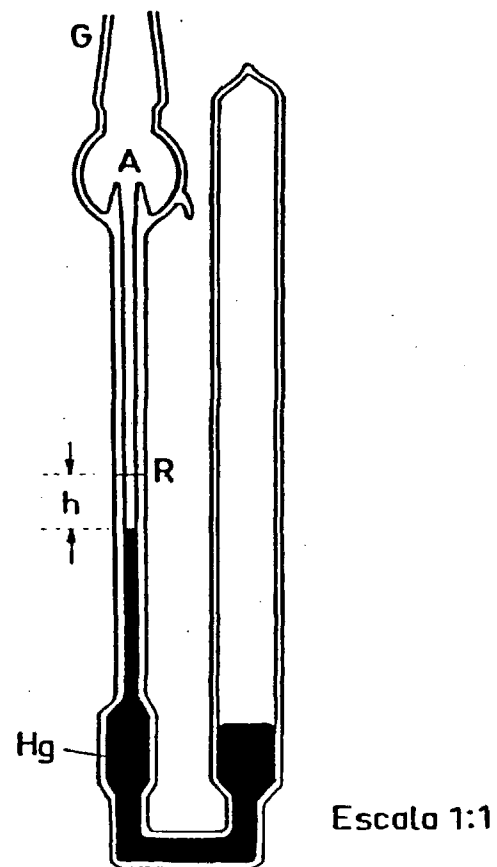


FIG. 2.2.—Piezómetro

de una sustancia pura o de una mezcla.

A continuación conectamos el piezómetro a la línea de vacío por su cono esmerilado G y hacemos vacío. Cuando con el detector de vacío observamos que hemos conseguido alto vacío, aplicamos una sobrepresión al depósito de mercurio A, mediante una pera de goma P, con lo que introducimos una pequeña cantidad de mercurio en la parte inferior del piezómetro. Este mercurio lo solidificamos con aire líquido para hacer de cierre.

Conseguido el cierre rompemos las ampollas por su punto débil mediante los imanes B y C, los cuales accionamos desde el exterior con otro imán mas potente. El líquido de las ampollas cae al piezómetro a través del estrechamiento D mientras que los trozos de vidrio permanecen retenidos en los salientes I o en el propio estrechamiento. El líquido al caer al piezómetro se solidifica puesto que éste, para mantener el mercurio solidificado, continuaba sumergido en aire líquido. Cuando toda la sustancia esté en el piezómetro se cierra a la llama por el estrangulamiento D. Como la cantidad de sustancia de cada una de las ampollas era conocida no debe quedar absolutamente nada de líquido en ellas, debiendo pasar todo al piezómetro. Ello se consigue manteniendo el enfriamiento del piezómetro unos minutos a la vez que se calientan suavemente las ampollas para vaporizar la sustancia residual; de esta forma todo el líquido solidifica en el piezómetro pues la presión de vapor de las sustancias medidas a la temperatura del aire líquido (unos 108 K) es completamente despreciable.

El piezómetro, una vez cerrado se deja a temperatura ambiente para que descongele la sustancia y mediante sobrepresiones en el depósito A, pueda añadirse más mercurio hasta completar el volumen

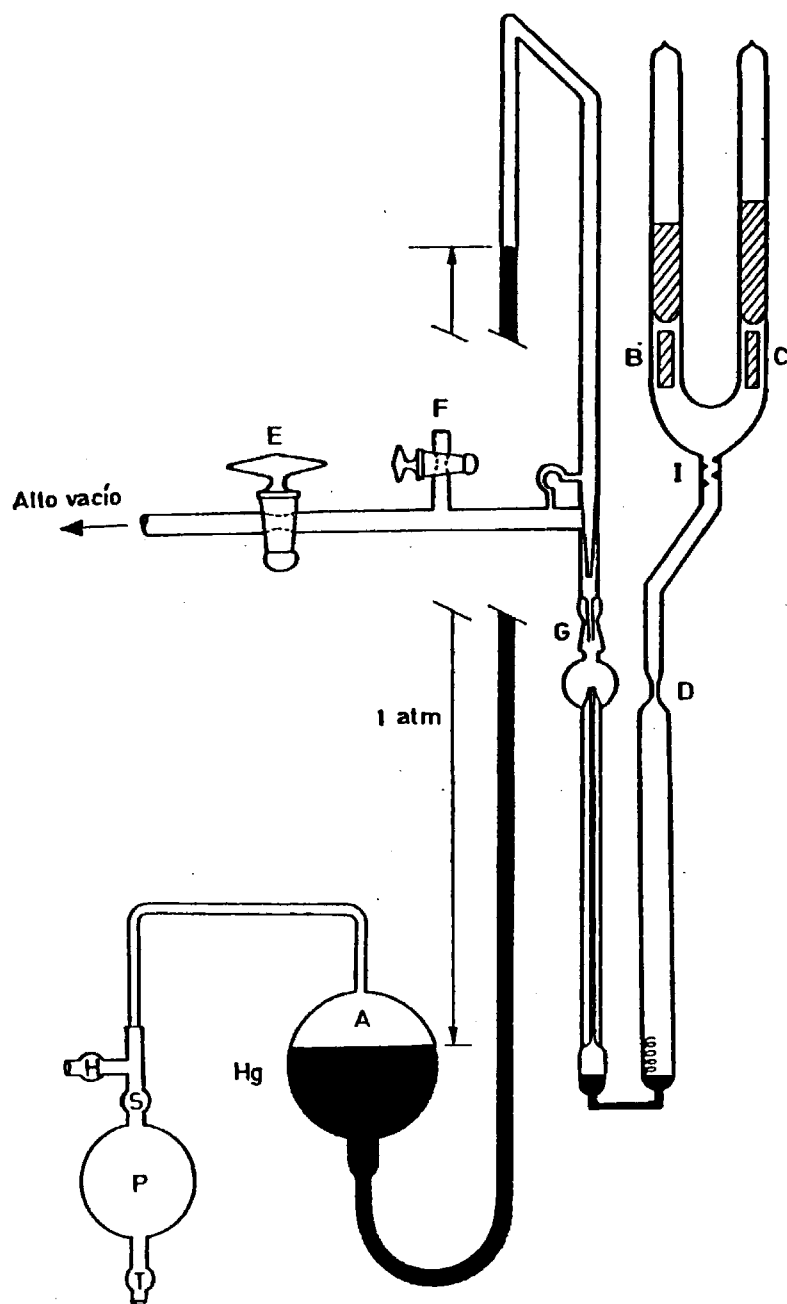


FIG. 2.3.— Llenado del piezómetro

total. Cuando esté totalmente lleno de sustancia y mercurio, se cierra la llave de la conexión de vacío E y se abre la llave lateral F para que mediante la entrada de aire eliminemos el vacío y podamos retirar el piezómetro lleno.

2.2.2.- El sistema de presión

2.2.2.a.- Descripción de las cámaras

Una vez los piezómetros cerrados y llenos con la sustancia a medir se introducen en las cámaras de presión. Estas han sido construidas en bronce y según se muestra en la figura 2.4 son prismas cuadrangulares con una base desmontable y dos ventanas longitudinales V, enfrentadas entre sí para poder observar el capilar del piezómetro. Las ventanas se cerraron con placas de vidrio de 5 mm. de espesor, juntas de teflón y placas de bronce. El interior de la cámara consta de dos cavidades cilíndricas comunicadas entre sí para permitir la entrada del piezómetro. Dichas cavidades fueron construidas lo más ajustadas posible de forma que la holgura entre las paredes y el piezómetro sea mínima.

El piezómetro se coloca de forma que la rama capilar quede situada entre las dos ventanas y a continuación las cámaras se llenan de agua para conseguir un mejor contacto térmico entre éstas y el piezómetro. La parte superior de las cámaras se cierra con una tapa que posee un agujero central B, por donde se acopló un tubo de cobre.

2.2.2.b.- Medida de la presión

El tubo de cobre que sale de las cámaras se conecta a otro que parte de un manómetro BUNDENBERG GAUGE CO LTD. El manómetro está conectado a una botella de nitrógeno comprimido desde donde se ejer-

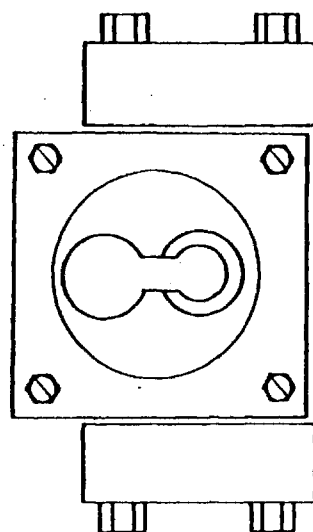
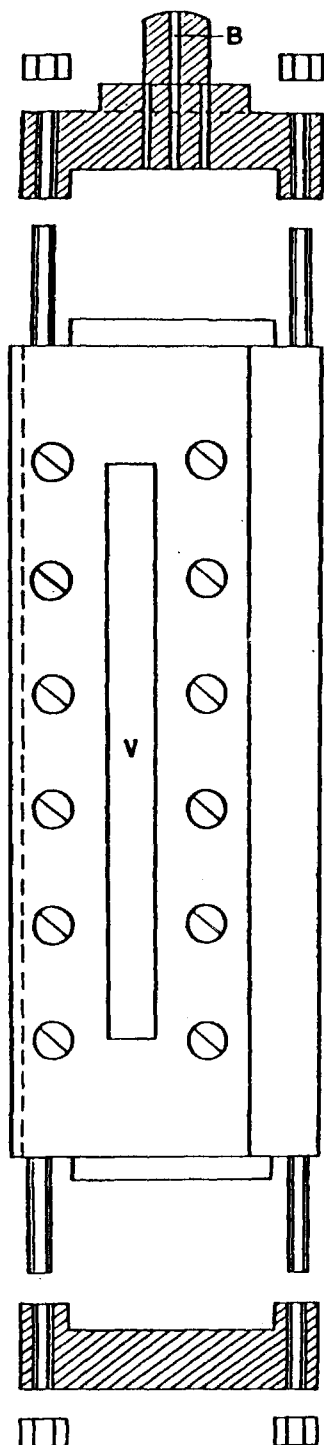


FIG. 2.4.—Cámara de presión

ce la presión. El gas, a través de un sistema de válvulas pasa por el manómetro donde medimos la presión y de él va a las cámaras por los tubos de cobre. El manómetro está graduado desde 0 a 40 atmósferas a intervalos de 0,2 atmósferas. Se utilizó nitrógeno por ser un gas inerte y no presentar reactividad con las sustancias medidas.

2.2.3.- Regulación de la temperatura

Se utilizó un termostato de latón recubierto exteriormente por placas de corcho para la mejor regulación de la temperatura. Su capacidad es de unos 50 litros y posee una ventana de vidrio en la parte delantera a través de la cual podemos observar las cámaras y los piezómetros. El sistema de agitación se encuentra en la parte posterior y consiste en tres agitadores de doble paleta accionados eléctricamente y colocados en el interior de tubos cilíndricos perforados por la parte superior. En el fondo del termostato y en la parte trasera se encuentra una plancha cóncava perforada con objeto de aumentar la turbulencia.

La calefacción necesaria se aporta mediante 3 calentadores de 550 watios colocados dentro de los tubos de agitación; de ellos los dos extremos, que están regulados por un variac, suministran continuamente calefacción por lo que son utilizados para aumentar la temperatura entre dos medidas, mientras que el central está conectado a un relé electrónico de tiratrón y a un termómetro de contacto graduado a intervalos de 0,05°C. Este último actúa pues, como regulador de la temperatura, utilizándose para controlar la temperatura del baño termómetros de precisión de hasta la centésima de grado.

A temperaturas próximas a la ambiente es necesario un siste

ma de refrigeración, que consiste en un serpentín de cobre situado en el fondo del termostato, a través del cual, se hizo circular agua. Como líquido termostático se utilizó agua destilada.

Una vez colocadas las cámaras en el baño, éste se cierra mediante una tapa de latón recubierta de corcho. La tapa presenta unos orificios en la parte delantera para permitir el paso de los tubos de cobre que salen de las cámaras de presión y además en la parte central existen dos orificios espaciados por los que se sumergen en el baño dos resistencias adicionales con objeto de aumentar la potencia de calefacción y alcanzar más rápidamente la temperatura deseada, sobretodo cuando medimos a temperaturas elevadas. Con objeto de poder observar con nitidez los capilares del piezómetro y el menisco de mercurio se sumergió en el baño y en la parte posterior de las cámaras un tubo fluorescente de neón recubierto de vidrio para evitar el contacto con el agua.

2.2.4.- Catetómetro

Para medir la variación de la altura del menisco de mercurio con la presión se utilizó un catetómetro de precisión que se desplaza mediante un motor eléctrico. El catetómetro posee dos escalas graduadas una vertical con divisiones de 1 mm. y otra horizontal en la parte superior con 100 divisiones de forma que cada giro completo del tornillo central equivale a 1 mm. y a la vez a una vuelta completa de la escala superior. Con ello se consiguen apreciar variaciones de la altura de hasta la centésima de milímetro. El catetómetro fué calibrado a 20°C comprobándose que su precisión era satisfactoria para la realización de las medidas experimentales.

2.2.5.- Medida de la densidad de las sustancias puras

La densidad de las sustancias puras fué determinada a todas las temperaturas medidas. El método seguido fué el picnométrico.

Los picnómetros, que fueron contruidos en vidrio Pyrex y ca-
pilares de precisión, se calibraron con agua bidestilada haciendo la
reducción de pesadas a vacío. La cantidad de sustancia cuya densidad
se desea medir se conoce por diferencia de pesadas entre el picnómetro
lleno y vacío. Las alturas alcanzadas por el líquido en el capilar se
midieron por un catetómetro de precisión con relación a una marca de
referencia, una vez que la temperatura estaba perfectamente estabili-
zada en el termostato.

2.3.- METODO OPERATORIO

Una vez lleno el piezómetro con la sustancia a medir, se en-
rasa el mercurio en la parte superior del capilar a presión atmosféri-
ca y a la temperatura más baja de medida, o sea 298,15 K. El piezóme-
tro se introduce en la cámara de presión y ésta después de llenarse de
agua se coloca dentro del termostato.

Cuando se haya estabilizado la temperatura se mide al altura
del menisco de mercurio en el capilar para las diferentes presiones
aplicadas. El intervalo de presiones fué de 0 a 2 MPa. La presión se
varía de un modo alternativo para evitar los errores debidos a los fe-
nómenos de inercia. Una vez alcanzada la presión, es necesario esperar
unos 15 minutos antes de efectuar la lectura hasta que se estabilice
el menisco de mercurio, pues la compresión o expansión hacen variar la
temperatura del piezómetro y de la cámara. Para cada temperatura se han
realizado al menos 12 medidas experimentales en todo el intervalo de

presiones aplicado.

Finalizadas las medidas a una determinada temperatura el piezómetro no se saca de la cámara, por lo que para conseguir enrasar nuevamente el mercurio en la parte superior del capilar a la temperatura siguiente es necesario sobrepasar ésta unos 4°C.

Cuando se hayan terminado las medidas correspondientes a la temperatura más alta, el piezómetro se saca de la cámara, se lava y se seca por separado el mercurio desplazado en la esfera y el que permaneció en el piezómetro. Para el lavado se empleó un disolvente volátil elegido según la naturaleza de la sustancia medida, si bien generalmente fué etanol.

2.4.- DEDUCCION DE FORMULAS

2.4.1.- Compresibilidad isotérmica

La compresibilidad isotérmica se define mediante la expresión

$$\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T \quad (2.1)$$

siendo la magnitud que medimos experimentalmente la variación de la altura del menisco de mercurio con la presión $(\partial h/\partial p)_T$; ésta es el resultado de los efectos de la presión ejercida sobre el volumen de líquido a medir V_L , el de mercurio que ejerce de cierre V_{Hg} , y el del vidrio del piezómetro.

Supongamos una presión aplicada p , y sea V_R el volumen del piezómetro hasta una marca de referencia R tal como se muestra en la Figura 2.2; llamemos h a la distancia entre el menisco de mercurio y

la referencia, sea A la sección del capilar; debe cumplirse

$$V_L + V_{Hg} = V_R + A \cdot h \quad (2.2)$$

Derivando respecto a la presión a temperatura constante y dividiendo por el volumen de líquido V_L

$$\begin{aligned} (1/V_L)(\partial V_L/\partial p)_T + (1/V_L)(\partial V_{Hg}/\partial p)_T &= (1/V_L)(\partial V_R/\partial p)_T + \\ (A/V_L)(\partial h/\partial p)_T + (h/V_L)(\partial A/\partial p)_T \end{aligned} \quad (2.3)$$

y recordando la definición de la compresibilidad isotérmica

$$\begin{aligned} -\kappa_T - (V_{Hg}/V_L)\kappa_{Hg} &= (1/V_L)(\partial V_R/\partial p)_T + \\ + (A/V_L)(\partial h/\partial p)_T + (h/V_L)(\partial A/\partial p)_T \end{aligned} \quad (2.4)$$

siendo κ_T y κ_{Hg} las compresibilidades del líquido y del mercurio.

A partir de la teoría de la elasticidad podemos calcular $(\partial V_R/\partial p)_T$ y $(\partial A/\partial p)_T$. Si suponemos que el vidrio es homogéneo e isotrópico obtenemos

$$(\partial V_R/\partial p)_T = -V_R \kappa_g \quad (2.5)$$

$$(\partial A/\partial p)_T = -2/3 A \kappa_g \quad (2.6)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.2, 2.5 y 2.6 en la 2.4, reagrupando términos y despejando κ_T nos queda

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -(A/V_L)(\partial h/\partial p)_T - (V_{Hg}/V_L)\kappa_{Hg} + \\ &+ (1 + V_{Hg}/V_L - hA/3V_L)\kappa_g \end{aligned} \quad (2.7)$$

En esta expresión A, h y $(\partial h / \partial p)_T$ son magnitudes que medimos experimentalmente y V_L es el volumen de líquido que para los componentes puros se calcula a partir de su peso (efectuada la corrección de vacío) y su densidad, siendo ésta determinada experimentalmente por nosotros para todas las sustancias utilizadas y a todas las temperaturas medidas.

Para el caso de una mezcla V_L se define por

$$V_L = V_1 + V_2 + V^E \quad (2.8)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes de los componentes puros y V^E el volumen de exceso de la mezcla.

El volumen de mercurio V_{Hg} , se ha calculado a partir de su peso y densidad, obteniéndose ésta en función de la temperatura mediante la ecuación⁵⁴

$$\rho_{Hg} = 13,5951 / (1 + 1,81456 \cdot 10^{-4} t + 9,205 \cdot 10^{-9} t^2 + 6,608 \cdot 10^{-12} t^3 + 6,732 \cdot 10^{-14} t^4) \quad \text{g.cm}^{-3} \quad (2.9)$$

La compresibilidad isotérmica del mercurio κ_{Hg} , se ha obtenido a partir de la ecuación dada por Díaz Peña y McGlashan²⁶

$$\kappa_{Hg} = 3,97 \cdot 10^{-6} + 5,0 \cdot 10^{-9} t \quad \text{atm}^{-1} \quad (2.10)$$

La compresibilidad isotérmica del vidrio Pyrex κ_g , la obtenemos en función de la temperatura mediante la ecuación⁵⁵

$$\kappa_g = 2,96 \cdot 10^{-6} + 5,8 \cdot 10^{-10} t \quad \text{atm}^{-1} \quad (2.11)$$

2.4.2.- Variación del volumen con la presión

Si multiplicamos la ecuación 2.7 por $-V_L$ y dividimos por el número de moles n , obtenemos la variación del volumen molar del líquido con la presión a temperatura constante en función de las demás variables

$$(\partial V / \partial p)_T = (A/n)(\partial h / \partial p)_T + (V_{Hg}/n)\kappa_{Hg} - (V_L/n + V_{Hg}/n - hA/3n)\kappa_g \quad (2.12)$$

Esta magnitud tiene la ventaja, para el caso de mezclas, de no estar afectada prácticamente por el volumen de exceso, pues éste solo aparece en el tercer término como una corrección de $V_L\kappa_g/n$ y su valor $V^E\kappa_g/n$, es despreciable (del orden de 0,03% en el caso extremo).

2.4.3.- Funciones de exceso

2.4.3.a.- Variación del volumen molar de exceso con la presión

Se define como función de exceso de una magnitud termodinámica la diferencia entre el valor real y el que tendría si la mezcla fuera ideal, a la misma composición, presión y temperatura.

El volumen de un mol de mezcla de dos componentes viene dado por

$$V = x_1V_1 + x_2V_2 + V^E \quad (2.13)$$

donde x_1 y x_2 representan las fracciones molares de los componentes, V_1 y V_2 los volúmenes molares y V^E el volumen molar de exceso. Despejando V^E

$$V^E = V - x_1V_1 - x_2V_2 \quad (2.14)$$

Derivando ésta expresión respecto a la presión, a temperatura constan-

te, se obtiene la variación del volumen molar de exceso con la presión

$$(\partial V^E / \partial p)_T = (\partial V / \partial p)_T - x_1 (\partial V_1 / \partial p)_T - x_2 (\partial V_2 / \partial p)_T \quad (2.15)$$

Esta función de exceso ha sido determinada por nosotros y está de acuerdo con la definición de función de exceso. Además, en la ecuación 2.15 se observa que para el cálculo de $(\partial V^E / \partial p)_T$ no es necesario conocer el volumen de exceso de la mezcla, salvo la corrección citada en el apartado 2.4.2.

2.4.3.b.- Compresibilidad isotérmica de exceso

La compresibilidad isotérmica de exceso, κ_T^E , ha sido definida de diferente modo por varios autores. Así, según Prigogine⁵⁶, sería la diferencia entre la compresibilidad de la mezcla real y la de una disolución ideal cuyo V^E fuera nulo.

$$\kappa_T^E = \kappa_T - (x_1 V_1 \kappa_{1T} + x_2 V_2 \kappa_{2T}) / (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad (2.16)$$

Sin embargo esta función no se corresponde con la definición de compresibilidad de exceso, pues debería ser

$$\kappa_T^E = - (V^E)^{-1} (\partial V^E / \partial p)_T \quad (2.17)$$

Orwoll y Flory⁵⁷ definen κ_T^E como

$$\kappa_T^E = -V^{-1} (\partial V^E / \partial p)_T = \kappa_T - (x_1 V_1 \kappa_{1T} + x_2 V_2 \kappa_{2T}) / V \quad (2.18)$$

donde V es el volumen molar de la mezcla, V_1 y V_2 los volúmenes molares de los componentes puros, κ_T , κ_{1T} y κ_{2T} , las compresibilidades isotérmicas de la mezcla real y de las sustancias puras. Esta expresión se obtiene dividiendo la ecuación 2.15 por el volumen molar de la mezcla real.

La ecuación 2.18 se suele escribir en la forma

$$\kappa_T^E = -V^{-1}(\partial V^E / \partial p)_T = \kappa_T - \phi_1 \kappa_{1T} - \phi_2 \kappa_{2T} \quad (2.19)$$

siendo ϕ_i las fracciones en volumen definidas como

$$\phi_i = x_i V_i / V \quad (2.20)$$

La compresibilidad de exceso dada según la ecuación 2.19 tampoco representa una verdadera función de exceso, es decir no está de acuerdo con la definición usual dada anteriormente, sin embargo es preferida por la mayoría de autores, por lo que también será utilizada por nosotros.

2.4.4.- Cálculo del volumen de mercurio en el piezómetro

Para obtener la compresibilidad isotérmica κ_T , y la variación del volumen molar con la presión $(\partial V / \partial p)_T$, a partir de las expresiones 2.7 y 2.12 es necesario conocer el volumen de mercurio V_{Hg} .

Como las medidas se realizan a las cuatro temperaturas sin sacar el piezómetro de las cámaras de presión, al efectuar un calentamiento para pasar de una temperatura mas baja a otra superior, parte del mercurio del piezómetro pasa a la esfera A de la Figura 2.2 con lo que V_{Hg} será diferente a cada temperatura.

Cuando haya finalizado la última experiencia, es decir, la correspondiente a la temperatura superior, nosotros podemos conocer el peso de mercurio desplazado en la esfera w_{Tf}^A , y el peso del mercurio que queda en el interior del piezómetro w_{Tf}^P . La suma de ambos pesos es el mercurio que había dentro del piezómetro en la experiencia de temperatura mas baja.

$$W^T = W_{Tf}^P + W_{Tf}^A \quad (2.21)$$

Conocido W^T , y mediante la densidad calculada a partir de la ecuación 2.9 obtenemos el volumen de mercurio a la temperatura mas baja T_i

$$V_{Ti}^{Hg} = W^T / \rho_{Ti}^{Hg} \quad (2.22)$$

A partir de la ecuación 2.2 se puede obtener el volumen del piezómetro hasta la marca de referencia R a la temperatura T_i

$$V_{Ti}^R = V_{Ti}^L + V_{Ti}^{Hg} - (h.A)_{Ti} \quad (2.23)$$

A otra temperatura superior T, el volumen del piezómetro hasta la marca R valdrá

$$V_T^R = V_{Ti}^R (1 + \alpha_g \Delta T) \quad (2.24)$$

donde $\Delta T = T - T_i$ es el incremento de temperatura y α_g el coeficiente de dilatación cúbica del vidrio Pyrex⁵⁸ cuyo valor es $3.2 \cdot 10^{-6}$ grado⁻¹

Aplicando la ecuación 2.2 a la temperatura T

$$V_T^R = V_T^L + V_T^{Hg} - (h.A)_T \quad (2.25)$$

despejando V_T^{Hg} e introduciendo la ecuación 2.24 obtenemos

$$V_T^{Hg} = V_{Ti}^R (1 + \alpha_g \Delta T) - V_T^L + (h.A)_T \quad (2.26)$$

donde el valor de V_T^L se obtiene mediante la ecuación 2.8 a la temperatura T.

La ecuación 2.26 se utiliza para conocer el volumen de mercurio a las dos temperaturas intermedias. A la temperatura final

el volumen de mercurio se calcula a partir del peso de éste que queda en el interior del piezómetro W_{Tf}^P , y la densidad a la temperatura final

$$V_{Tf}^{Hg} = W_{Tf}^P / \rho_{Tf}^{Hg} \quad (2.27)$$

2.5.- COMPROBACION DE LA TECNICA

La técnica experimental y todo el sistema de aparatos fueron probados y puestos a punto midiendo la compresibilidad isotérmica del ciclohexano, sustancia base de nuestro trabajo y de la que existen abundantes datos en la bibliografía. Previamente a las medidas fué necesario calibrar la sección de los capilares utilizados para la construcción de los piezómetros.

2.5.1.- Calibrado del capilar del piezómetro

Todos los capilares utilizados fueron de la marca Veridia. La sección, que fué constante a lo largo del capilar, se comprobó midiendo la longitud de una gota de mercurio introducida en el capilar; ésta longitud permaneció constante al desplazar la gota de mercurio. La sección se calculó extrayendo y pesando la gota y aplicando la ecuación

$$A = W / \rho l \quad (2.28)$$

en la que, W es el peso de la gota de mercurio, ρ , su densidad y l la longitud de la gota en el capilar, la cual se midió en un catetómetro de precisión inclinado.

La medida debe efectuarse a temperatura constante para así poder sustituir en 2.28 el valor de la densidad a esa temperatura obtenido de la ecuación 2.9. Las oscilaciones de temperatura durante la

medida fueron inferiores a $0,1^{\circ}\text{C}$ lo que supone un error despreciable al tomar la densidad constante. Los capilares fueron calibrados varias veces, tomando la media de las medidas como la sección del capilar.

Si suponemos que el vidrio es homogéneo e isotrópico, teniendo en cuenta las teorías de expansibilidad podemos calcular la variación de la sección del capilar A , con la temperatura mediante la expresión

$$A_T = A_0(1 + 2\alpha_g \Delta T/3) \quad (2.29)$$

donde α_g es el coeficiente de dilatación cúbica del vidrio Pyrex, A_0 y A_T , las secciones del capilar a las temperaturas más baja y más alta y ΔT la diferencia de temperaturas extremas que para nosotros será 35°C . Con estos datos se obtiene para el máximo intervalo de temperaturas un aumento en la sección del capilar de $0,025\%$ que está dentro del error experimental de nuestras medidas de κ_T , por lo que no cometemos error al considerar constante la sección del capilar.

2.5.2.- Disposición de las medidas y resultados experimentales

El conjunto de medidas realizadas y las magnitudes calculadas a partir de aquellas, necesarias para obtener κ_T y $(\partial V/\partial p)_T$ para el ciclohexano, se dan en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 correspondientes a cada uno de los piezómetros. En ellas, y en la parte superior, se han anotado los valores de la sección del capilar y la cantidad de sustancia confinada en el piezómetro, ambas independientes de la temperatura, así como las cantidades de mercurio en el piezómetro y en la esfera al final de la experiencia.

A continuación, en los recuadros correspondientes se disponen las series de valores experimentales de la altura del menisco en el capilar del piezómetro h , para cada presión aplicada p . Estas alturas están referidas a la marca de referencia R , que tiene el piezómetro.

En las Figuras 2.5 a 2.7 se ha representado los valores experimentales de h frente a p . Se ha elegido un origen común para las cuatro temperaturas reduciendo al origen los valores de h a presión cero. Se observa que para el intervalo de presiones aplicado la variación de la altura es lineal con la presión debido como ya dijimos a que dicho intervalo es reducido. Los valores de la altura h , y la presión p , han sido ajustados a una recta por mínimos cuadrados. En dichas figuras las líneas de trazo continuo se han obtenido con la ecuación de ajuste.

En las Tablas 2.1 a 2.3 las dos primeras columnas corresponden a los valores medidos de p y h , la tercera a la altura calculada con la pendiente y ordenada de la recta de ajuste cuyos valores se dan a continuación de la Tabla y la última representa las diferencias entre los valores de h experimental y calculado.

El error standard del ajuste σ_h , se ha calculado mediante la expresión

$$\sigma_h = \sqrt{\sum d_i^2 / (n-2)} \quad (2.30)$$

siendo d_i , las diferencias entre h experimental y calculado y n el número de medidas realizadas.

El error de la pendiente $\sigma_{(\partial h / \partial p)_T}$, se ha obtenido a partir de la expresión

TABLA 2.1.- Compresibilidad isotérmica del ciclohexano

Piezómetro A				Sección = $4,377 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$
$m_L = 4,01508 \text{ g}$ $m_{\text{Hg piezómetro}} = 19,47255 \text{ g}$ $m_{\text{Hg esfera}} = 3,4067 \text{ g}$				
T = 298,15 K $\rho = 0,77392 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$				
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	2,790	2,783	0,006	Error standard = 0,006 cm
0,00	2,785	2,783	0,001	$(\partial h / \partial p)_T = (-0,13108 \pm 0,00025)$ cm. atm ⁻¹
3,02	2,390	2,387	0,002	
5,19	2,103	2,103	0,000	$\kappa_T = (1132,1 \pm 2,8) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,02	1,857	1,863	-0,006	
9,15	1,583	1,584	-0,001	$\kappa_T = (1117,3 \pm 2,8) \text{ TPa}^{-1}$
11,12	1,322	1,326	-0,004	$(\partial V / \partial p)_T = (-123,11 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹
12,84	1,104	1,100	0,003	
15,10	0,798	0,804	-0,006	$(\partial V / \partial p)_T = (-121,50 \pm 0,29) \cdot 10^3$ cm ³ .mol ⁻¹ .TPa ⁻¹
17,00	0,547	0,555	-0,008	
19,07	0,287	0,283	0,003	
21,16	0,021	0,009	0,011	
T = 308,15 K $\rho = 0,76451 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$				
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	0,288	0,296	-0,008	Error standard = 0,007 cm
0,00	0,302	0,296	0,005	$(\partial h / \partial p)_T = (-0,14487 \pm 0,00028)$ cm. atm ⁻¹
3,04	-0,134	-0,143	0,009	
5,10	-0,438	-0,442	0,004	$\kappa_T = (1233,7 \pm 3,1) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,10	-0,732	-0,731	0,000	
8,90	-0,998	-0,992	-0,005	$\kappa_T = (1217,5 \pm 3,1) \text{ TPa}^{-1}$
11,03	-1,301	-1,301	0,000	$(\partial V / \partial p)_T = (-135,81 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹
13,01	-1,595	-1,588	-0,006	
15,04	-1,889	-1,882	-0,006	$(\partial V / \partial p)_T = (-134,03 \pm 0,33) \cdot 10^3$ cm ³ .mol ⁻¹ .TPa ⁻¹
17,12	-2,183	-2,183	0,000	
18,78	-2,426	-2,424	-0,001	
20,97	-2,731	-2,741	0,010	

TABLA 2.1.- (continuación)

T = 318,15 K				$\rho = 0,75484 \text{ g.cm}^{-3}$
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	0,959	0,960	-0,001	Error standard = 0,005 cm
0,00	0,956	0,960	-0,004	$(\partial h/\partial p)_T = (-0,16035 \pm 0,00027)$
3,15	0,466	0,455	0,010	cm. atm ⁻¹
4,88	0,181	0,178	0,002	
7,11	-0,185	-0,179	-0,005	$\kappa_T = (1345,9 \pm 3,1) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
9,00	-0,480	-0,482	0,002	$\kappa_T = (1328,3 \pm 3,0) \text{ TPa}^{-1}$
11,10	-0,819	-0,818	0,000	
13,00	-1,129	-1,123	-0,005	$(\partial V/\partial p)_T = (-150,06 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$
15,09	-1,456	-1,458	0,002	cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹
18,94	-2,076	-2,076	0,000	$(\partial V/\partial p)_T = (-148,10 \pm 0,32) \cdot 10^3$
				cm ³ .mol ⁻¹ .TPa ⁻¹
T = 333,15 K				$\rho = 0,74036 \text{ g.cm}^{-3}$
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	0,747	0,728	0,018	Error standard = 0,011 cm
3,15	0,141	0,137	0,003	$(\partial h/\partial p)_T = (-0,18762 \pm 0,00050)$
4,91	-0,195	-0,192	-0,002	cm. atm ⁻¹
7,13	-0,622	-0,609	-0,012	
8,97	-0,961	-0,954	-0,006	$\kappa_T = (1540,9 \pm 5,1) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
11,14	-1,373	-1,361	-0,011	$\kappa_T = (1520,7 \pm 5,0) \text{ TPa}^{-1}$
12,92	-1,696	-1,695	-0,000	
15,06	-2,104	-2,097	-0,006	$(\partial V/\partial p)_T = (-175,16 \pm 0,56) \cdot 10^{-4}$
17,05	-2,475	-2,470	-0,004	cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹
19,01	-2,826	-2,838	0,012	$(\partial V/\partial p)_T = (-172,87 \pm 0,55) \cdot 10^3$
20,93	-3,187	-3,198	0,011	cm ³ .mol ⁻¹ .TPa ⁻¹

TABLA 2.2.- Compresibilidad isotérmica del ciclohexano

Piezómetro B				sección = $4,414 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$
$m_L = 4,27719 \text{ g}$ $m_{\text{Hg piezómetro}} = 28,80985 \text{ g}$ $m_{\text{Hg esfera}} = 3,65875 \text{ g}$				
T = 298,15 K				$\rho = 0,77392 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	h cal/cm	d/cm	
0,00	2,639	2,640	-0,001	Error standard = 0,005 cm
0,00	2,639	2,640	-0,001	$(\partial h/\partial p)_T = (-0,13925 \pm 0,00022) \text{ cm. atm}^{-1}$
2,95	2,238	2,229	0,008	
5,00	1,939	1,943	-0,004	$\kappa_T = (1137,1 \pm 2,5) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,02	1,655	1,662	-0,007	
9,15	1,371	1,366	0,004	$\kappa_T = (1122,2 \pm 2,4) \text{ TPa}^{-1}$
11,10	1,094	1,094	0,000	
13,12	0,819	0,813	0,005	$(\partial V/\partial p)_T = (-123,66 \pm 0,26) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
14,99	0,553	0,552	0,000	
17,01	0,271	0,271	0,000	$(\partial V/\partial p)_T = (-122,04 \pm 0,25) \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$
19,12	-0,029	-0,022	-0,006	
21,09	-0,293	-0,296	-0,003	
T = 308,15 K				$\rho = 0,76451 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	h cal/cm	d/cm	
0,00	-0,146	-0,142	-0,003	Error standard = 0,008 cm
0,00	-0,142	-0,142	0,000	$(\partial h/\partial p)_T = (-0,15353 \pm 0,00034) \text{ cm. atm}^{-1}$
2,98	-0,590	-0,600	0,010	
5,02	-0,902	-0,913	0,011	$\kappa_T = (1236,3 \pm 3,5) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,11	-1,244	-1,234	-0,009	
9,03	-1,537	-1,529	-0,007	$\kappa_T = (1220,2 \pm 3,5) \text{ TPa}^{-1}$
11,00	-1,842	-1,831	-0,010	
13,18	-2,165	-2,166	0,001	$(\partial V/\partial p)_T = (-136,11 \pm 0,37) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
15,02	-2,454	-2,448	-0,005	
16,03	-2,599	-2,603	-0,004	$(\partial V/\partial p)_T = (-134,33 \pm 0,37) \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$
17,08	-2,763	-2,765	0,002	
19,95	-3,200	-3,205	0,005	

TABLA 2.2.- (continuación)

T = 318,15 K				$\rho = 0,75484 \text{ g.cm}^{-3}$
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	0,516	0,519	-0,003	Error standard + 0,008 cm
0,00	0,520	0,519	0,000	$(\partial h/\partial p)_T = (-0,17009 \pm 0,00039)$
3,05	0,006	0,000	0,005	cm. atm ⁻¹
4,92	-0,320	-0,317	-0,002	$\kappa_T = (1350,1 \pm 3,9) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,12	-0,682	-0,691	0,009	$\kappa_T = (1332,5 \pm 3,8) \text{ TPa}^{-1}$
9,05	-1,014	-1,019	0,005	
11,02	-1,366	-1,354	-0,011	$(\partial V/\partial p)_T = (-150,53 \pm 0,42) \cdot 10^{-4}$
11,99	-1,521	-1,519	-0,001	cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹
13,15	-1,717	-1,717	0,000	$(\partial V/\partial p)_T = (-148,56 \pm 0,41) \cdot 10^3$
15,04	-2,056	-2,038	-0,017	cm ³ .mol ⁻¹ .TPa ⁻¹
17,11	-2,384	-2,390	0,006	
19,96	-2,868	-2,875	0,007	

T = 333,15 K				$\rho = 0,74036 \text{ g. cm}^{-3}$
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	0,603	0,608	-0,005	Error standard = 0,007 cm
0,00	0,612	0,608	0,003	$(\partial h/\partial p)_T = (-0,19893 \pm 0,00038)$
3,18	-0,014	-0,023	0,009	cm. atm ⁻¹
5,03	-0,387	-0,391	0,004	$\kappa_T = (1542,5 \pm 3,9) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
6,95	-0,782	-0,773	-0,008	$\kappa_T = (1522,4 \pm 3,8) \text{ TPa}^{-1}$
9,04	-1,193	-1,189	-0,003	
10,03	-1,380	-1,386	0,006	$(\partial V/\partial p)_T = (-175,35 \pm 0,43) \cdot 10^{-4}$
11,00	-1,587	-1,579	-0,007	cm ³ .mol ⁻¹ . atm ⁻¹
12,07	-1,792	-1,792	0,000	$(\partial V/\partial p)_T = (-173,06 \pm 0,42) \cdot 10^3$
13,11	-2,005	-1,999	-0,005	cm ³ .mol ⁻¹ . atm ⁻¹
15,12	-2,403	-2,399	-0,003	
17,07	-2,776	-2,786	0,010	

TABLA 2.3.- Compresibilidad isotérmica del ciclohexano

Piezómetro C				Sección = $4,397 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$
$m_L = 2,84559 \text{ g.}$ $m_{\text{Hg piezómetro}} = 57,83120 \text{ g.}$ $m_{\text{Hg esfera}} = 2,55270 \text{ g.}$				
T = 298,15 K				$\rho = 0,77392 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	h cal/cm	d/cm	
0,00	1,873	1,868	0,004	Error standard = 0,010 cm
0,00	1,882	1,868	0,013	$(\partial h / \partial p)_T = (-0,09350 \pm 0,00044) \text{ cm. atm}^{-1}$
3,13	1,576	1,575	0,000	
7,04	1,196	1,210	-0,014	$\kappa_T = (1134,4 \pm 6,0) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
8,91	1,035	1,035	0,000	
10,95	0,828	0,844	-0,016	$\kappa_T = (1119,6 \pm 5,9) \cdot \text{TPa}^{-1}$
13,00	0,644	0,652	-0,008	
15,00	0,470	0,465	0,004	$(\partial V / \partial p)_T = (-123,36 \pm 0,64) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
16,90	0,294	0,288	0,005	
18,93	0,098	0,098	0,000	$(\partial V / \partial p)_T = (-121,75 \pm 0,63) \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$
21,00	-0,084	0,095	0,000	
T = 308,15 K				$\rho = 0,76451 \text{ g.cm}^{-3}$
p/atm	h/cm	h cal/cm	d/cm	
0,00	3,074	3,072	0,001	Error standard = 0,004 cm
0,00	3,071	3,072	-0,001	$(\partial h / \partial p)_T = (-0,10321 \pm 0,00021) \text{ cm. atm}^{-1}$
3,03	2,767	2,760	0,006	
5,04	2,553	2,552	0,000	$\kappa_T = (1235,3 \pm 3,2) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,00	2,348	2,350	-0,002	
8,96	2,145	2,148	-0,003	$\kappa_T = (1219,2 \pm 3,2) \cdot \text{TPa}^{-1}$
12,94	1,733	1,737	-0,004	
15,19	1,506	1,505	0,000	$(\partial V / \partial p)_T = (-135,99 \pm 0,34) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
17,12	1,301	1,305	-0,004	
21,07	0,905	0,898	0,006	$(\partial V / \partial p)_T = (-134,21 \pm 0,34) \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$

TABLA 2.3.- (continuación)

T = 318,15 K				$\rho = 0,75484 \text{ g.cm}^{-3}$
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	2,436	2,433	0,002	Error standard = 0,005 cm
0,00	2,436	2,433	0,002	$(\partial h / \partial p)_T = (0,11439 \pm 0,00021)$ cm. atm ⁻¹
3,06	2,091	2,083	0,007	
5,03	1,858	1,858	0,000	$\kappa_T = (1350,2 \pm 3,3) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,07	1,619	1,624	-0,005	
8,99	1,403	1,405	-0,002	$\kappa_T = (1332,6 \pm 3,2) \text{ TPa}^{-1}$
11,10	1,157	1,163	-0,006	
13,04	0,937	0,941	-0,004	$(\partial V / \partial p)_T = (-150,54 \pm 0,35) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹
15,08	0,706	0,708	-0,002	
17,00	0,489	0,488	0,000	$(\partial V / \partial p)_T = (148,57 \pm 0,34) \cdot 10^3$ cm ³ .mol ⁻¹ .TPa ⁻¹
18,97	0,268	0,263	0,004	
21,00	0,038	0,031	0,006	

T = 333,15 K				$\rho = 0,74036 \text{ g.cm}^{-3}$
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>h cal/cm</u>	<u>d/cm</u>	
0,00	2,592	2,589	0,002	Error standard = 0,005 cm
0,00	2,592	2,589	0,002	$(\partial h / \partial p)_T = (-0,13276 \pm 0,00023)$ cm. atm ⁻¹
3,05	2,190	2,184	0,005	
5,02	1,915	1,922	-0,007	$\kappa_T = (1537,2 \pm 3,5) \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1}$
7,00	1,657	1,659	-0,002	
8,99	1,399	1,395	0,003	$\kappa_T = (1517,1 \pm 3,5) \text{ TPa}^{-1}$
11,05	1,120	1,122	-0,002	
12,98	0,862	0,865	-0,003	$(\partial V / \partial p)_T = (-174,75 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹
15,00	0,591	0,597	-0,006	
16,99	0,332	0,333	-0,001	$(\partial V / \partial p)_T = (-172,46 \pm 0,38) \cdot 10^3$ cm ³ .mol ⁻¹ .TPa ⁻¹
19,05	0,060	0,059	0,000	
21,15	-0,209	-0,218	0,009	

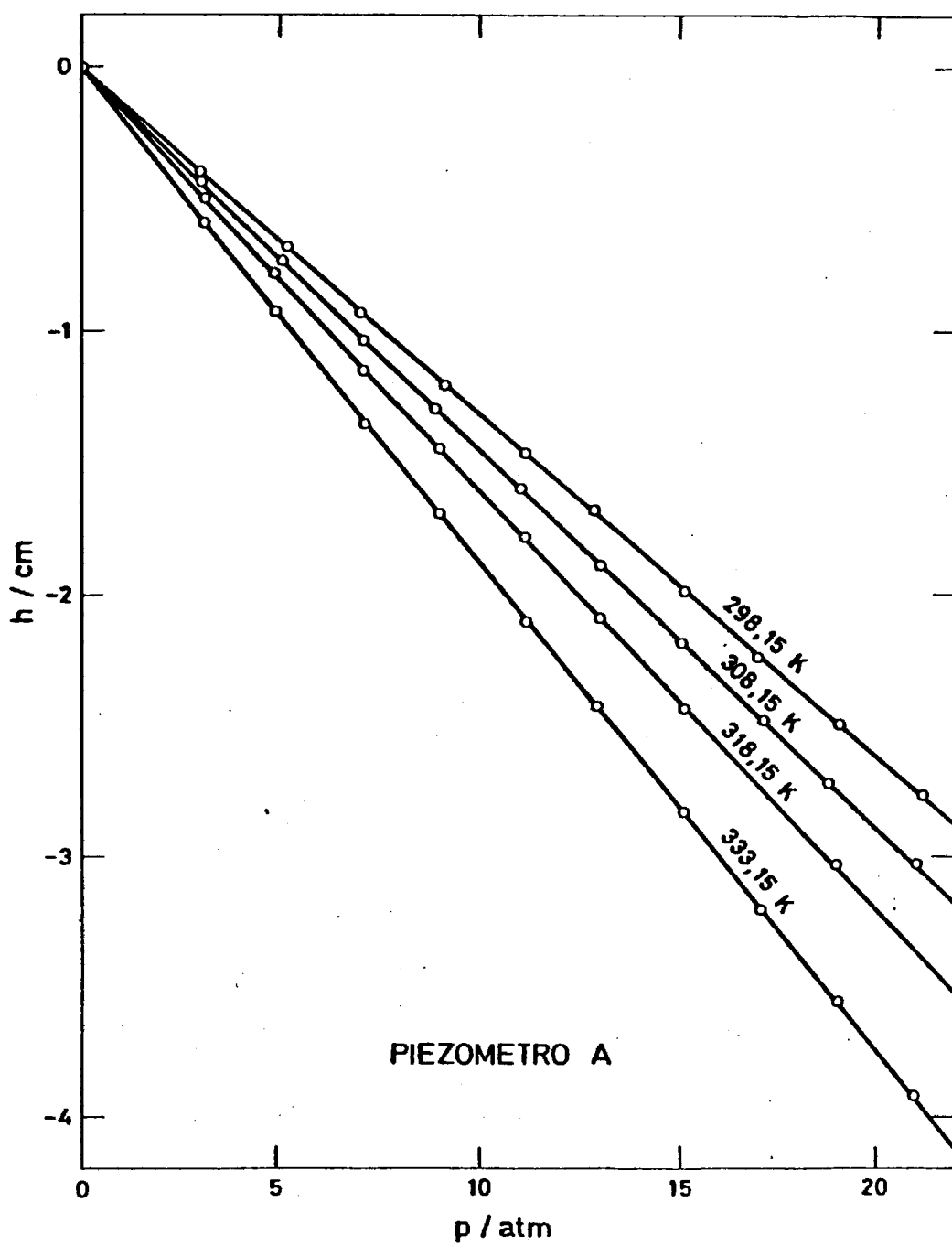


FIG. 2.5

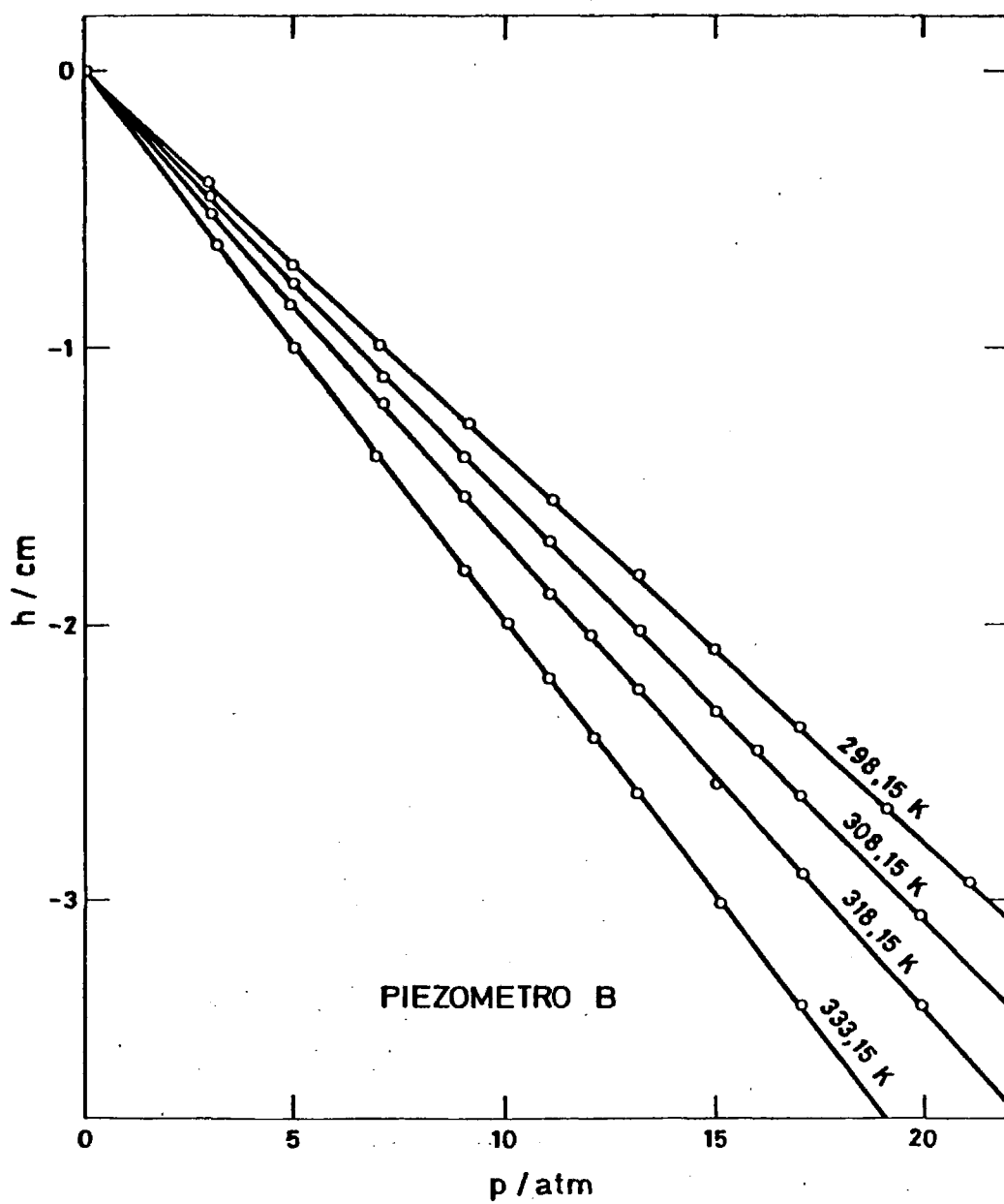


FIG. 2.6

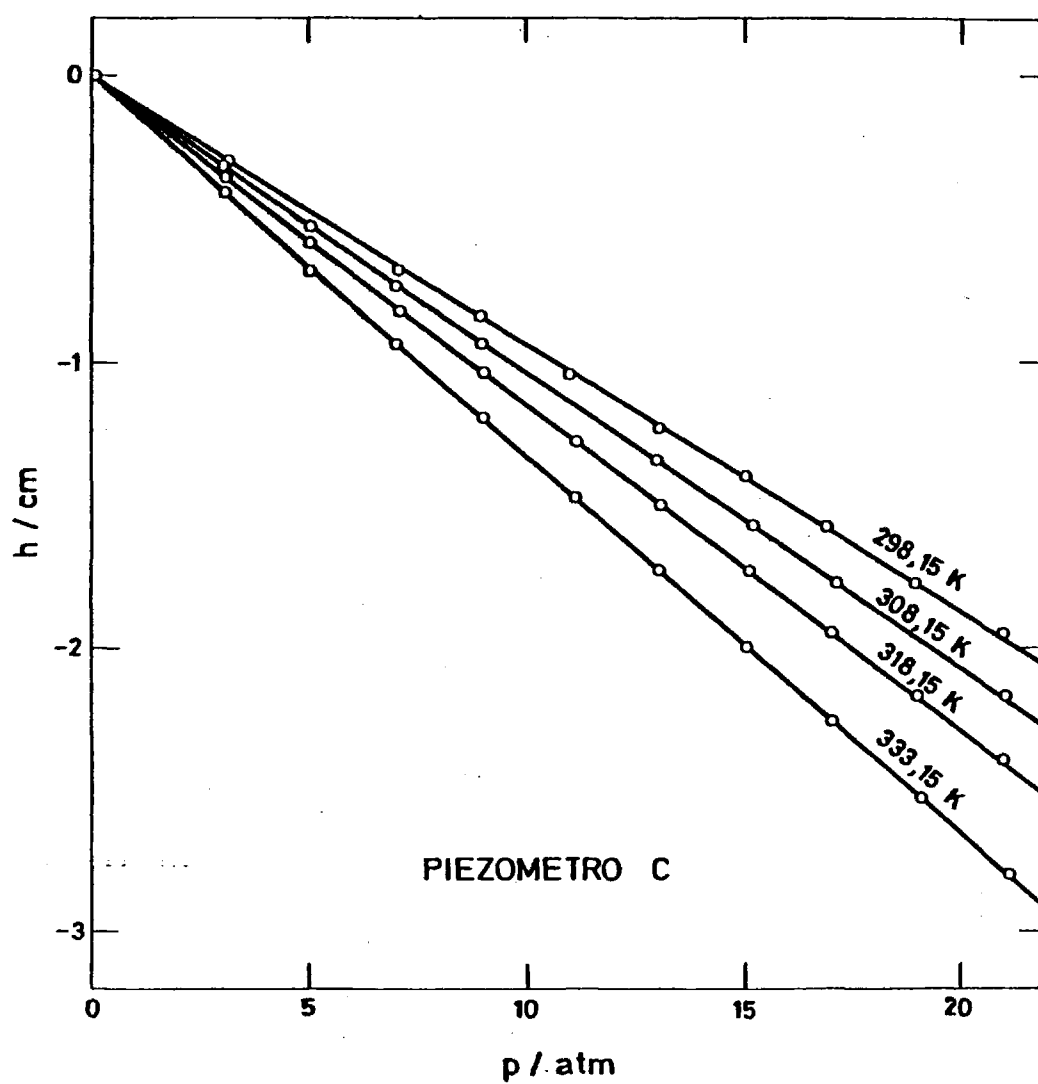


FIG. 2.7

$$\sigma_{(\partial h/\partial p)_T} = \sigma_h \sqrt{n / (n \sum p_i^2 - (\sum p_i)^2)} \quad (2.31)$$

en la cual p_i son las presiones aplicadas y n y σ_h el número de mediciones y el error standard respectivamente.

Para cada temperatura se han calculado los valores κ_T y $(\partial V/\partial p)_T$, a partir de las ecuaciones 2.7 y 2.12; los valores obtenidos se dan en las mencionadas Tablas.

2.6.- ERRORES

2.6.1.- Error en el volumen de líquido

Para el caso de una mezcla, donde el error es mayor que para una sustancia pura

$$V_L = V_1 + V_2 + V^E \quad (2.33)$$

siendo V_1 , V_2 y V^E los volúmenes de los componentes y el volumen de exceso de la mezcla. El error de V_L será

$$\Delta V_L = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V^E \approx \Delta V_1 + \Delta V_2 \quad (2.34)$$

donde se ha despreciado el error del volumen de exceso ya que teniendo en cuenta que el volumen del piezómetro es de unos 7 cm³, V^E es muy pequeño frente a V_1 y V_2 .

Los volúmenes de los líquidos se obtienen a partir de su peso y densidad; por tanto sustituyendo en 2.34

$$\Delta V_L = (\Delta W_1/W_1 + \Delta \rho_1/\rho_1)V_1 + (\Delta W_2/W_2 + \Delta \rho_2/\rho_2)V_2 \quad \text{cm}^3 \quad (2.35)$$

en la cual W_1 , ρ_1 , W_2 y ρ_2 son los pesos y densidades de los componen

tes de la mezcla.

El peso de un componente se determinó por diferencia de pesadas, por lo que el error es $\pm 0,1$ mg.

Se ha tomado como error de la densidad $0,00005 \text{ gr.cm}^{-3}$ por ser ésta la máxima desviación de la media de las medidas para todas las sustancias de éste trabajo.

Sustituyendo los datos anteriores en 2.35, el error del volumen del líquido ΔV_L obtenido en el caso más desfavorable fué

$$\Delta V_L \leq \pm 0,0006 \quad \text{cm}^3$$

2.6.2.- Error de la sección del capilar

La desviación de la media obtenida en las medidas de calibrado de la sección del capilar fué siempre menor de $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ por lo que hemos tomado este valor como error de la sección.

2.6.3.- Error en el número de moles

Si suponemos una mezcla binaria, el número de moles n , será

$$n = n_1 + n_2 \quad (2.36)$$

siendo n_1 y n_2 los moles de los dos componentes; por tanto

$$\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2 \quad (2.37)$$

Si sustituimos Δn_1 y Δn_2 en función del número de gramos W y del peso molecular M , obtenemos

$$\Delta n = \Delta(W_1/M_1) + \Delta(W_2/M_2) = (\Delta W_1/W_1 + \Delta M_1/M_1)n_1 + (\Delta W_2/W_2 + \Delta M_2/M_2)n_2 \quad \text{moles} \quad (2.38)$$

Como ya se dijo en el apartado 2.6.1 el error de las pesadas fué 0,1 mg., mientras que se ha tomado como errores del peso molecular del ciclohexano y del *n*-alcano

$$\begin{aligned} \Delta M_1 &= 0,0002 & \text{g. mol}^{-1} \\ \Delta M_2 &= 0,0005 & \text{g. mol}^{-1} \end{aligned}$$

por ser los errores máximos cometidos en el caso más desfavorable. Sustituyendo en 2.38 se obtiene un valor máximo

$$\Delta n \leq 2.10^{-6} \quad \text{moles}$$

2.6.4.- Error en la compresibilidad isotérmica

La compresibilidad isotérmica se ha calculado según la ecuación 2.7. Esta ecuación consta de tres términos, de ellos el primero representa la variación del volumen total con la presión mientras que los dos restantes se refieren a correcciones efectuadas para tener en cuenta las compresibilidades del mercurio y del vidrio respectivamente. El valor de estos dos términos es mucho menor que el primero, por tanto su contribución al error de κ_T será muchísimo menor, pudiendo tomar como $\Delta\kappa_T$ el error debido al primer término de la mencionada ecuación. Así

$$\Delta\kappa_T \approx \{\Delta A/A + \Delta V_L/V_L + \Delta(\partial h/\partial p)_T/(\partial h/\partial p)_T\}\kappa_T \quad \text{atm}^{-1} \quad (2.39)$$

Sustituyendo los errores cometidos para el caso mas desfa-

vorable y reagrupando términos obtenemos el error de κ_T

$$\Delta\kappa_T = \{ 0,0006 + \Delta(\partial h/\partial p)_T/(\partial h/\partial p)_T \} \kappa_T \quad \text{atm}^{-1} \quad (2.40)$$

expresión en la que $\Delta\kappa_T$ está en función del error de la pendiente. Este error, que es el máximo, se calcula según la ecuación 2.31, por lo que sustituyendo los valores de las Tablas 2.1 a 2.3 se obtienen los diferentes $\Delta\kappa_T$ anotados en ellas.

2.6.5.- Error de la variación del volumen con la presión

Esta magnitud se ha obtenido a partir de la ecuación 2.12 y en la que, análogamente a la 2.7, los dos últimos términos son correcciones al primero siendo despreciable su error, así

$$\Delta(\partial V/\partial p)_T = \{ \Delta A/A + \Delta n/n + \Delta(\partial h/\partial p)_T/(\partial h/\partial p)_T \} (\partial V/\partial p)_T$$

$$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{atm}^{-1} \quad (2.41)$$

sustituyendo los datos conocidos y reagrupando los dos primeros términos obtenemos $(\partial V/\partial p)_T$ en función del error de la pendiente

$$\Delta(\partial V/\partial p)_T = \{ 0,0005 + \Delta(\partial h/\partial p)_T/(\partial h/\partial p)_T \} (\partial V/\partial p)_T$$

$$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{atm}^{-1} \quad (2.42)$$

Análogamente a $\Delta\kappa_T$ con los datos de las Tablas 2.1 a 2.3 se obtiene $\Delta(\partial V/\partial p)_T$ que se han anotado en ellas.

En las Tablas 2.1 a 2.3 se observa que tanto las medidas de κ_T como las de $(\partial V/\partial p)_T$ son fácilmente reproducibles. Esta reproducibilidad se cumple también para el resto de las sustancias medidas, observándose que el error en una medida de la compresibilidad fue siempre menor del 0,5 % y del mismo orden que el error de $(\partial V/\partial p)_T$.

CAPITULO III

SUSTANCIAS PURAS

3.1.- PUREZA DE LAS SUSTANCIAS

3.1.1.- Mercurio

El mercurio ha sido la sustancia empleada para ejercer de cierre en los piezómetros, por lo tanto, como está en contacto con el líquido a medir, debe estar completamente limpio y seco. Para ello, se lavó sucesivamente con agua, metanol, agua, ácido nítrico al 10%, agua, hidróxido sódico al 10% y agua destilada. Posteriormente se calentó a unos 130°C y se secó en corriente de aire. Finalmente se bidestilló a presión reducida.

3.1.2.- Ciclohexano, benceno, tolueno y n-alcenos

El criterio de pureza utilizado fué la cromatografía de gases y la densidad. Esta fué medida para las sustancias a las cuatro temperaturas de trabajo habiéndolas tratado previamente con sodio hilado para eliminar trazas de humedad.

En la Tabla 3.1 y en las tres primeras columnas se dan las sustancias utilizadas, su procedencia y el grado de pureza según el fa

bricante. Las cuatro columnas siguientes se refieren a las densidades experimentales obtenidas a 298,15, 308,15, 318,15 y 333,15 K, mientras que en la última se comparan con las de la bibliografía a 298,15 K.

El tolueno utilizado procedía de la casa Merck pero se consideró conveniente destilarlo en columna de fraccionamiento desechando la cabeza y la cola del destilado.

A la vista de la concordancia entre nuestras medidas de la densidad y las bibliográficas se aceptó como suficiente la pureza de las sustancias.

Los valores experimentales de la densidad de los n -alcanos han sido representados gráficamente frente al n° de carbonos del n -alcano n , en la Figura 3.1. Dichos valores se han ajustado a polinomios del tipo

$$Y = \sum_{i=0}^m A_i n^i \quad (3.1)$$

TABLA 3.2.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\rho)$ del ajuste de la densidad ρ , según la ecuación 3.1.

Coeficientes g.cm ⁻³	298,15 K	308,15 K	318,15 K	333,15 K
$A_0 \cdot 10^4$	3081,42	2942,62	2781,91	2360,42
$A_1 \cdot 10^4$	1005,93	1015,32	1034,03	1129,90
$A_2 \cdot 10^4$	-94,795	-94,827	-96,406	-108,226
$A_3 \cdot 10^4$	4,40373	4,36123	4,42805	5,09994
$A_4 \cdot 10^4$	-0,080070	-0,078497	-0,079662	-0,094027
$\sigma(\rho) \cdot 10^4$	1,8	1,6	1,5	2,2

TABLA 3.1.- Valores experimentales de la densidad ρ a varias temperaturas y comparación con los datos de la literatura a 298,15 K. Fracción molar x de pureza de los líquidos.

Sustancia	Procedencia	$10^2 x$	298,15 K	308,15 K	318,15 K	333,15 K	298,15 K
			$\rho/\text{g.cm}^{-3}$				
			Experimental				Lit. ^a
Ciclohexano	MERCK z.a.	≥ 99.5	0,77392	0,76451	0,75485	0,74036	0,77389
Benceno	CARLO ERBA R.S.	-	0,87367	0,86296	0,85220	0,83594	0,87370
Tolueno	MERCK z.a.	-	0,86189	0,85265	0,84333	0,82922	0,86230
n-Hexano	FLUKA puriss	$\geq 99,5$	0,65513	0,64607	0,63679	0,62221	0,65481
n-Heptano	FLUKA puriss	$\geq 99,5$	0,67981	0,67121	0,66261	0,64931	0,67951
n-Octano	MERCK z.a.	≥ 98	0,69861	0,69054	0,68232	0,66938	0,69849
n-Nonano	FLUKA purum	≥ 99	0,71435	0,70657	0,69847	0,68633	0,71381
n-Decano	FLUKA purum	≥ 99	0,72637	0,71892	0,71133	0,69938	0,72625
n-Dodecano	FLUKA purum	≥ 99	0,74519	0,73802	0,73081	0,71995	0,74516
n-Tridecano	FLUKA purum	≥ 99	0,75277	0,74569	0,73861	0,72792	0,7528
n-Tetradecano	FLUKA puriss	≥ 99	0,75918	0,75219	0,74520	0,73474	0,7593
n-Pentadecano	FLUKA purum	≥ 99	0,76502	0,75813	0,75124	0,74091	0,7650

^a Referencia 59

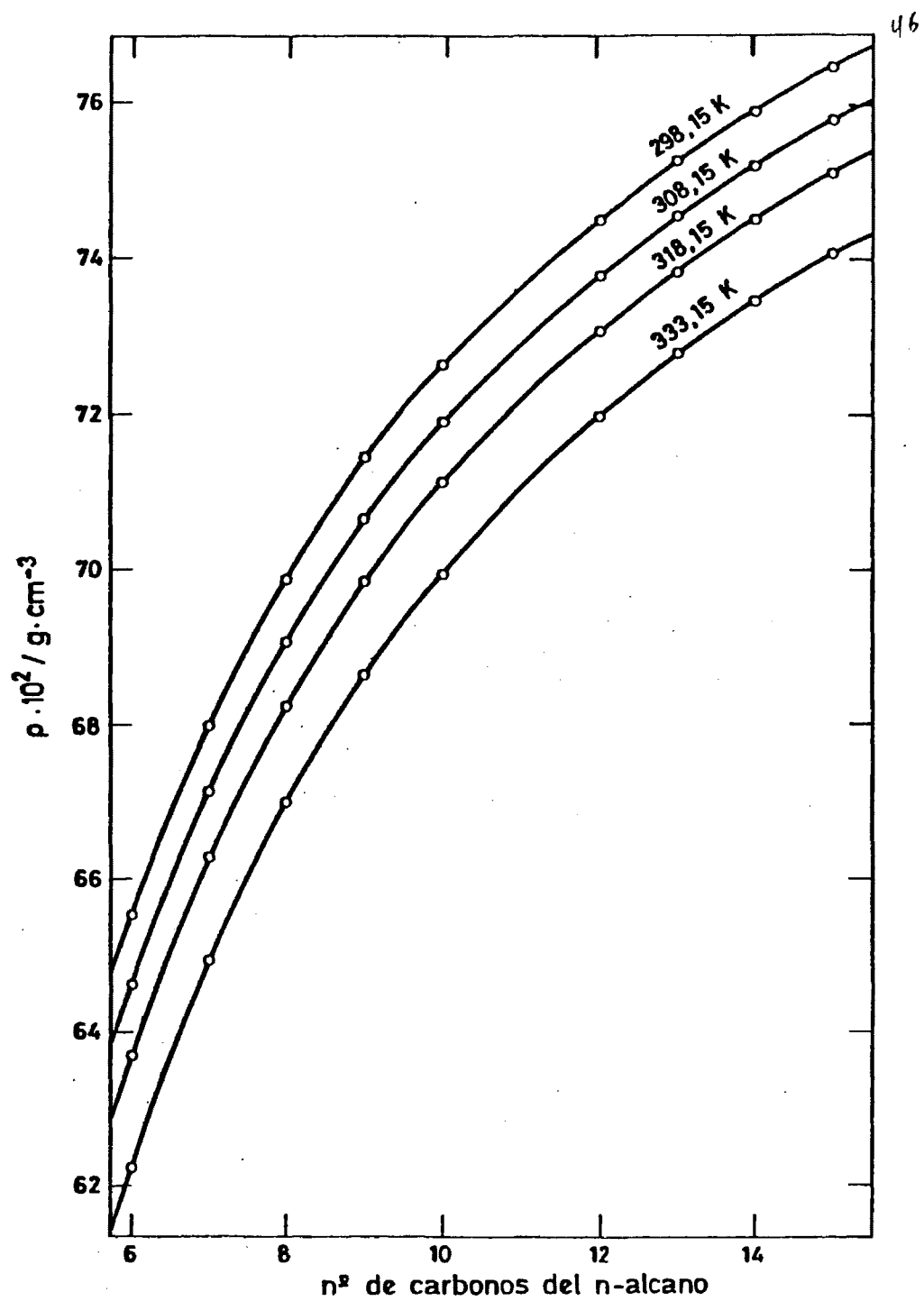


FIG. 3.1

siendo A_i los coeficientes, y m el grado del polinomio que mejor se ajuste a los puntos experimentales. En éste caso se eligió el grado cuatro para todas las temperaturas. En la Figura 3.1, la curva es la trazada con dicha ecuación de ajuste cuyos coeficientes y desviación standard se dan en la Tabla 3.2.

3.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LOS n -ALCANOS

3.2.1.- Medidas de compresibilidad isotérmica

La compresibilidad isotérmica ha sido medida para la serie de los n -alcanos desde el n -hexano al n -pentadecano, ambos inclusive, a excepción del n -undecano, a 298,15, 308,15, 318,15 y 333,15 K. Todas las sustancias fueron medidas por duplicado y los resultados se dan en la primera columna de la Tabla 3.3.

Estos valores de κ_T han sido representados frente al n° de átomos de carbono del n -alcano n , tal como se observa en la Figura 3.2. Dichos valores, a excepción del n -hexano a 333,15 K, se ajustaron a polinomios del tipo dado por la ecuación 3.1, siendo cuatro el grado que mejor ajustaba los puntos experimentales. En la Tabla 3.4 se dan los coeficientes del ajuste junto con la desviación standard.

La compresibilidad del n -hexano a 333,15 K es muy elevada por lo que para mantener la misma desviación standard hubiera sido necesario aumentar el grado del polinomio a cinco. A la vista de ello y teniendo en cuenta que a esa temperatura el n -hexano está cercano a su punto de ebullición normal (342,10 K), se decidió no incluirlo en el ajuste.

Con los coeficientes del ajuste se han obtenido los valores de κ_T y se dan en la segunda columna de la Tabla 3.3, siendo la tercera columna las diferencias entre κ_T experimental y los calculados con la ecuación 3.1. Las líneas de trazo continuo de la Figura 3.2 se han dibujado a partir de los coeficientes de ajuste.

Para todos los *n*-alcanos medidos, κ_T aumenta con la temperatura si bien este aumento que es exponencial para el *n*-hexano y el *n*-heptano, tiende a disminuir a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada y es prácticamente lineal con la temperatura para el *n*-pentadecano. Para todas las temperaturas la compresibilidad disminuye al aumentar el n° de carbonos de la serie, siendo esta disminución muy rápida al principio de la serie.

TABLA 3.4.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T)$ del ajuste de κ_T según la ecuación 3.2.

Coeficientes TPa ⁻¹	298,15 K	308,15 K	318,15 K	333,15 K
A ₀	6472,07	7524,57	8744,29	9145,15
A ₁	-1591,48	-1885,07	-2238,06	-2178,70
A ₂	183,773	217,398	259,675	236,950
A ₃	-9,85061	-11,5827	-13,8871	-11,9383
A ₄	0,201208	0,234520	0,282035	0,229523
$\sigma(\kappa_T)$	2,9	3,9	4,6	2,1

TABLA 3.3.- Compresibilidad isotérmica de los *n*-alcanos

<i>n</i> -alcano	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$					
	298,15 K			308,15 K		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
<i>n</i> -Hexano	1670,0	1672,0	-2,1	1842,6	1842,6	3,0
	1675,2		3,2	1842,3		-0,3
<i>n</i> -Heptano	1441,2	1440,9	0,3	1571,1	1571,8	-0,7
	1439,2		1,7	1566,9		-4,9
<i>n</i> -Octano	1278,2	1282,3	-4,1	1386,1	1387,7	-1,6
	1282,3		0	1386,7		-1,1
<i>n</i> -Nonano	1177,6	1173,4	4,2	1264,3	1263,1	1,3
	1176,8		3,4	1271,0		7,9
<i>n</i> -Decano	1094,0	1096,0	-2,0	1175,5	1176,2	-0,7
	1096,1		0,1	1177,2		1,0
<i>n</i> -Dodecano	990,1	988,0	2,1	1052,2	1057,1	-4,9
	983,6		-4,4	1052,3		-4,8
<i>n</i> -Tridecano	943,4	945,4	-2,0	1010,6	1009,8	0,8
	945,5		0,2	1012,1		2,3
<i>n</i> -Tetradecano	914,0	910,4	3,7	972,5	970,0	2,6
	911,3		0,9	973,0		3,0
<i>n</i> -Pentadecano	887,8	889,1	-1,3	941,2	944,0	-2,8
	888,7		-0,4			

TABLA 3.3.- (continuación)

n-alcano	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$					
	318,15 K			333,15 K		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
n-Hexano	2033,5	2030,2	3,3	2388,1 2380,7		
n-Heptano	1713,6	1715,9	-2,2	1959,8	1961,0	-1,2
	1710,4		-5,4	1963,2		2,2
n-Octano	1500,0	1504,1	-4,1	1707,7	1708,0	-0,3
	1508,3		4,2	1705,6		-2,5
n-Nonano	1367,2	1362,2	5,0	1532,3	1532,6	-0,3
	1364,8		2,6	1533,9		1,2
n-Decano	1261,7	1264,5	-2,8	1410,5	1410,1	0,4
	1268,0		3,5	1412,0		1,9
n-Dodecano	1127,2	1132,2	-5,0	1253,4	1251,5	1,9
	1126,3		-5,9	1247,7		-3,8
n-Tridecano	1085,3	1079,9	5,4	1191,6	1193,5	-2,0
	1079,4		-0,6	1193,7		0,2
n-Tetradecano	1039,1	1036,3	2,7	1144,8	1144,2	0,6
	1038,2		1,9	1146,9		2,7
n-Pentadecano	1004,9	1009,5	-4,5	1104,6	1106,2	-1,6
	1011,9		1,9	1106,6		0,4

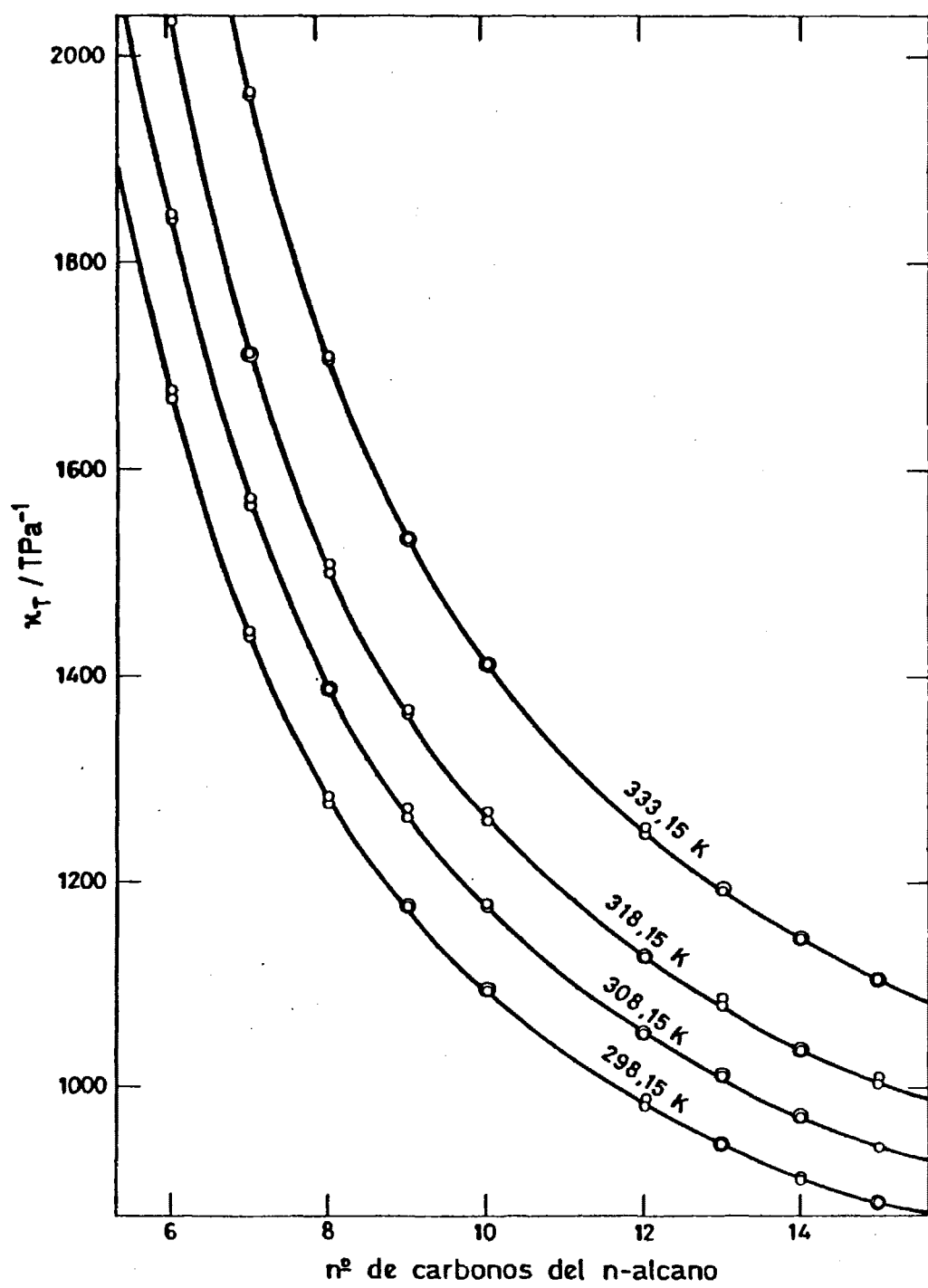


FIG. 3.2

3.2.2.- Variación del volumen molar con la presión

Los resultados obtenidos para $(\partial V/\partial p)_T$ a las cuatro temperaturas se dan en la primera columna de la Tabla 3.5. Estos valores se han representado frente al número de carbonos del *n*-alcano en la Figura 3.3, y se han ajustado a polinomios del tipo dado por la ecuación 3.1 siendo cuatro el grado de ajuste elegido. Los coeficientes y desviación standard del ajuste se recogen en la Tabla 3.6. Con estos coeficientes se han obtenido los valores de $(\partial V/\partial p)_T$ que aparecen en la segunda columna de la Tabla 3.5, correspondiendo la tercera columna a las diferencias entre los valores experimentales y los calculados. Las líneas de trazo continuo de la Figura 3.3. se han obtenido con los coeficientes del ajuste mediante la ecuación 3.1.

De los valores obtenidos se observa que para todos los *n*-alcanos $-(\partial V/\partial p)_T$ aumenta con la temperatura. Sin embargo la variación de $-(\partial V/\partial p)_T$ a lo largo de la serie presenta un mínimo para todas las temperaturas. A 298,15 K éste mínimo corresponde al *n*-octano para irse desplazando con el aumento de la temperatura; así, a 333,15 K el mínimo se encuentra entre el *n*-nonano y el *n*-decano.

TABLA 3.6.- Coeficientes y desviación standard $\sigma\{(\partial V/\partial p)_T\}$ del ajuste de $(\partial V/\partial p)_T$ según la ecuación 3.3

Coeficientes cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	298,15 K	308,15 K	318,15 K	333,15 K
$A_0 \cdot 10^{-2}$	-5403,31	-6254,34	-7746,26	-11158,40
$A_1 \cdot 10^{-2}$	1174,03	1342,41	1767,77	2775,39
$A_2 \cdot 10^{-2}$	-149,795	-163,438	-216,717	-341,059
$A_3 \cdot 10^{-2}$	8,20886	8,53746	11,5488	18,3790
$A_4 \cdot 10^{-2}$	-0,171349	-0,169114	-0,233818	-0,374052
$\sigma\{(\partial V/\partial p)_T\} \cdot 10^{-2}$	4,8	5,0	7,4	7,0

TABLA 3.5 .- $(\partial V/\partial p)_T$ de los *n*-alcanos

<i>n</i> -alcano	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$					
	298,15 K			308,15 K		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
<i>n</i> -Hexano	-219,67	-220,07	0,40	-246,18	-245,87	-0,31
	-220,36		-0,30	-245,74		0,13
<i>n</i> -Heptano	-212,44	-212,08	-0,36	-234,54	-234,36	-0,18
	-212,14		-0,06	-233,93		0,43
<i>n</i> -Octano	-209,00	-209,68	0,68	-229,29	-229,65	0,36
	-209,67		0,01	-229,38		0,27
<i>n</i> -Nonano	-211,43	-211,04	-0,40	-229,51	-229,68	0,17
	-211,28		-0,25	-230,86		-1,17
<i>n</i> -Decano	-214,30	-214,71	0,41	-232,65	-232,76	0,12
	-214,71		0,00	-232,99		-0,22
<i>n</i> -Dodecano	-226,32	-225,36	-0,96	-242,85	-243,44	0,59
	-224,83		0,53	-242,88		0,56
<i>n</i> -Tridecano	-231,05	-231,53	0,48	-249,86	-249,72	-0,14
	-231,58		-0,05	-250,23		-0,51
<i>n</i> -Tetradecano	-238,85	-238,41	-0,44	-256,50	-256,42	-0,08
	-238,13		0,28	-256,62		-0,20
<i>n</i> -Pentadecano	-246,50	-246,64	0,13	-263,71	-263,91	0,20
	-246,76		-0,12			

TABLA 3.5.- (continuación)

n-alcano	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$					
	318,15 K			333,15 K		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
n-Hexano	-275,19	-274,99	-0,20	-330,75 -329,73	-329,90	-0,85 0,17
n-Heptano	-259,14 -258,66	-259,11	-0,02 0,46	-302,46 -302,98	-303,66	1,20 0,68
n-Octano	-251,12 -252,51	-251,87	0,75 -0,64	-291,22 -290,85	-290,51	-0,71 -0,34
n-Nonano	-251,06 -250,62	-250,54	-0,52 -0,08	-286,36 -286,65	-286,15	-0,21 -0,50
n-Decano	-252,37 -253,64	-252,96	0,59 -0,62	-286,96 -287,27	-287,19	-0,23 -0,09
n-Dodecano	-262,74 -262,53	-263,23	0,50 0,71	-296,57 -295,22	-296,36	-0,22 -1,13
n-Tridecano	-270,90 -269,43	-269,57	-1,32 0,15	-301,81 -302,35	-302,18	0,38 -0,17
n-Tetradecano	-276,63 -276,39	-276,64	0,01	-309,12 -309,70	-308,80	-0,32 -0,90
n-Pentadecano	-284,15 -285,99	-285,08	0,94 -0,90	-316,80 -317,20	-317,30	0,49 0,17

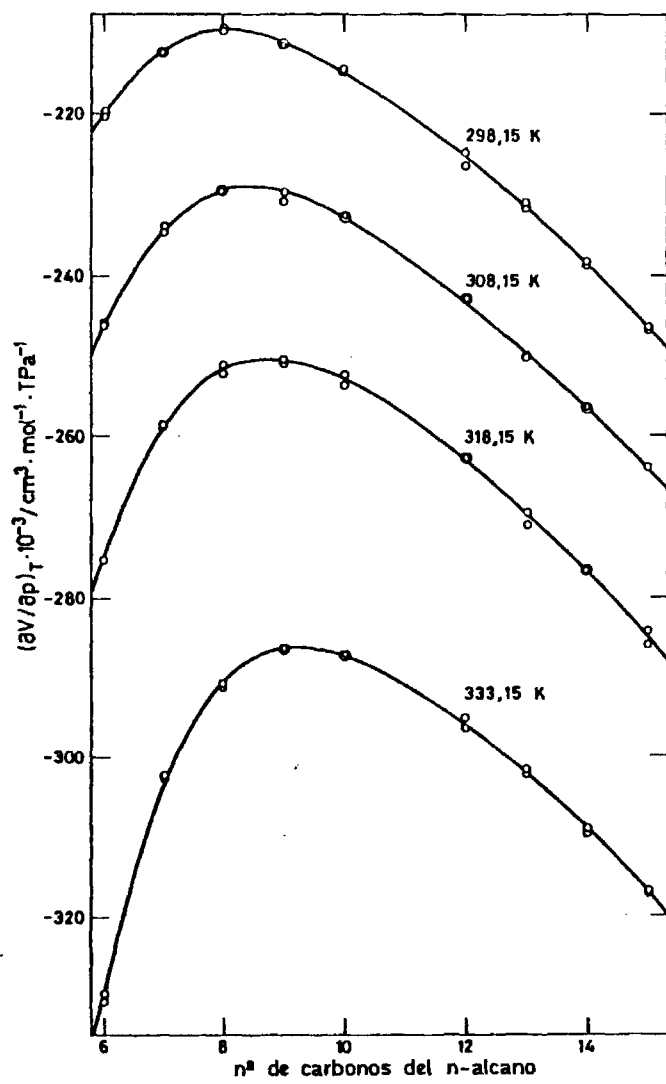


FIG. 3.3

3.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CICLOHEXANO, BENCENO y TOLUENO

3.3.1.- Compresibilidad isotérmica

Se ha medido la compresibilidad isotérmica para estas sustancias a 298,15, 308,15, 318,15 y 333,15 K. El ciclohexano, sustancia base de este trabajo, fué medido tres veces en piezómetros diferentes mientras que benceno y tolueno se midieron por duplicado.

Los valores de κ_T se recogen en la Tabla 3.7. Para las tres sustancias la compresibilidad aumenta con la temperatura, mientras que a una misma temperatura κ_T sigue el orden decreciente ciclohexano, benceno y tolueno.

3.3.2.- Variación del volumen molar con la presión

Los valores de esta magnitud aparecen en la Tabla 3.8 para las tres sustancias y a las cuatro temperaturas.

En valor absoluto $(\partial V/\partial p)_T$ aumenta con la temperatura para todas las sustancias mientras que para una determinada temperatura sigue el orden decreciente ciclohexano, tolueno y benceno.

TABLA 3.7 .- Compresibilidad isotérmica de ciclohexano, benceno y tolueno.

Sustancia	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$			
	298,15 K	308,15 K	318,15 K	333,15 K
Ciclohexano	1117,3	1217,5	1328,3	1520,7
	1122,2	1220,2	1332,5	1522,4
	1119,6	1219,2	1332,5	1517,1
Benceno	966,1	1043,0	1128,5	1278,7
	965,9	1045,0	1127,5	1275,4
Tolueno	910,8	978,8	1056,1	1187,8
	912,2	977,2	1052,0	1180,1

TABLA 3.8 .- $(\partial V/\partial p)_T$ de ciclohexano, benceno y tolueno

Sustancia	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$			
	298,15 K	308,15 K	318,15 K	333,15 K
Ciclohexano	-121,50	-134,03	-148,10	-172,87
	-122,04	-134,33	-148,56	-173,06
	-121,75	-134,21	-148,57	-172,46
Benceno	-86,38	-94,41	-103,44	-119,49
	-86,32	-94,59	-103,34	-119,18
Tolueno	-97,38	-105,78	-115,39	-131,99
	-97,52	-105,60	-114,94	-131,13

3.4.- COMPARACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las Tablas 3.9 y 3.10 se han comparado los valores obtenidos de la compresibilidad con los de la bibliografía extrapolados a presión cero para las sustancias puras.

En las Figuras 3.4 y 3.5 se ha representado el % de desviación entre los datos bibliográficos y los nuestros a 298,15 y 333,15 K. A 298,15 K nuestras medidas son concordantes con las de los autores comparados, presentando desviaciones menores del 2% a excepción de las medidas de Blinowska³⁰ y Eduljee y col.²³ para los *n*-alcanos, las cuales muestran desviaciones superiores positivas y negativas respectivamente. A 333,15 K la concordancia sigue siendo buena para ciclohexano, benceno y tolueno. Sin embargo, para los *n*-alcanos las pocas medidas existentes presentan desviaciones negativas. Así, los valores obtenidos por Eduljee²³ y Cutler y col.²⁴, presentan desviaciones comprendidas entre el 5 y el 10%. Ambos realizaron todas sus medidas a presiones elevadas, Eduljee desde 50 hasta 500 MPa y Cutler desde 35 hasta 1000 MPa. Los resultados obtenidos los ajustan a la ecuación de Tait⁵² y para obtener la compresibilidad a presión cero extrapolan dicha ecuación, con lo que obtienen resultados dispares, bien por errores en las medidas o porque dicha ecuación no represente el comportamiento real a bajas presiones.

Las medidas de Boelhouwer²⁷, si bien concordantes, son ligeramente menores que las nuestras. Este autor realizó sus medidas entre 10 y 120 MPa y para extrapolar a presión cero ajusta sus valores a la ecuación de Hudleston⁵³.

A 308,15 y 318,15 K existen pocas medidas de κ_T en la bibliografía, sobre todo para los *n*-alcanos, por lo que no hemos representado gráficamente el % de desviación. En la Tabla 3.10 se observa que la concordancia se mantiene para ciclohexano, benceno y tolueno. Para los *n*-alcanos en la Tabla 3.9 se recogen algunos valores de κ_T a 308,15 K. Sin embargo, a 318,15 K las únicas medidas encontradas para los *n*-alcanos fueron realizadas por Ruzicka⁶⁸, la cual midió también la compresibilidad del ciclohexano a esa temperatura. Los valores que obtiene son muy inferiores al resto de los autores tanto para el ciclohexano como para los *n*-alcanos por lo que sus medidas no aparecen en las Tablas 3.9 y 3.10.

TABLA 3.9 .- Comparación de κ_T para los *n*-alcanos

Sustancia	T / K	κ_T / TPa ⁻¹	
		Este trabajo	Bibliografía
<i>n</i> -Hexano	298,15	1672,6	1606 ^a , 1722 ^b , 1672 ^c , 1707 ^d
	308,15	1844,0	1902 ^b , 1882 ⁱ
	333,15	2384,4	2191 ^a
<i>n</i> -Heptano	298,15	1440,2	1424 ^a , 1485 ^b , 1427 ^e
	308,15	1569,0	1629 ^b
	333,15	1961,6	1865 ^a , 1950 ^f
<i>n</i> -Octano	298,15	1280,3	1198 ^a , 1273 ^e
	333,15	1706,7	1553 ^a , 1680 ^f
<i>n</i> -Nonano	298,15	1177,2	1219 ^b , 1172 ^e
	308,15	1268,1	1318 ^b
	333,15	1533,1	1530 ^f
<i>n</i> -Decano	298,15	1095,1	1163 ^b , 1096 ^c , 1074 ^e
	308,15	1176,4	1234 ^b
<i>n</i> -Dodecano	298,15	986,8	990 ^g
	333,15	1250,6	1240 ^f , 1115 ^h
<i>n</i> -Pentadecano	333,15	1105,8	1007 ^h

^aReferencia 23. ^bReferencia 30. ^cReferencia 60. ^dReferencia 19.^eReferencia 20. ^fReferencia 27. ^gReferencia 21. ^hReferencia 24.ⁱReferencia 61.

TABLA 3.10 .- Comparación de κ_T para Ciclóhexano, Benceno y Tolueno

Sustancia	T / K	κ_T / TPa ⁻¹	
		Este trabajo	Bibliografía
Ciclohexano	298,15	1119,7	1139 ^a , 1135 ^b , 1110 ^c , 1130 ^d , 1125 ^e , 1130 ^f , 1127 ^g , 1128 ^h
	308,15	1218,9	1236 ^a , 1214 ^b , 1202 ^c
	318,15	1331,1	1342 ^a , 1342 ^b , 1315 ^c
	333,15	1520,1	1538 ^a , 1520 ^b , 1488 ^c , 1522 ⁱ
Benceno	298,15	966,0	968 ^a , 967 ^b , 970 ^d , 970 ^f , 969 ^g , 965 ^j , 962 ^k , 974 ^p , 973 ^r , 944 ^s
	308,15	1044,0	1036 ^b , 1042 ^j
	318,15	1128,0	1155 ^b , 1130 ^j
	333,15	1277,0	1296 ^a , 1273 ^b , 1283 ^l , 1278 ^m , 1272 ⁿ , 1260 ^o
Tolueno	298,15	911,5	920 ^t , 916 ^r
	308,15	978,0	979 ^t
	318,15	1054,1	1051 ^t
	333,15	1183,9	1200 ^l , 1172 ^o , 1172 ^u

^aInterpolado de la Referencia 25 .^bReferencia 62 .^cReferencia 63 .^dReferencia 28 .

^eReferencia 18 .^fReferencia 15 .^gReferencia 64 .^hReferencia 65 .ⁱReferencia 66 .

^jReferencia 22a .^kReferencia 19 .^lReferencia 2 .^mReferencia 4 .ⁿReferencia 11 .

^oReferencia 29 .^pReferencia 67 .^rReferencia 69 .^uReferencia 1 .^sReferencia 70 .

^tInterpolado de la Referencia 5 .

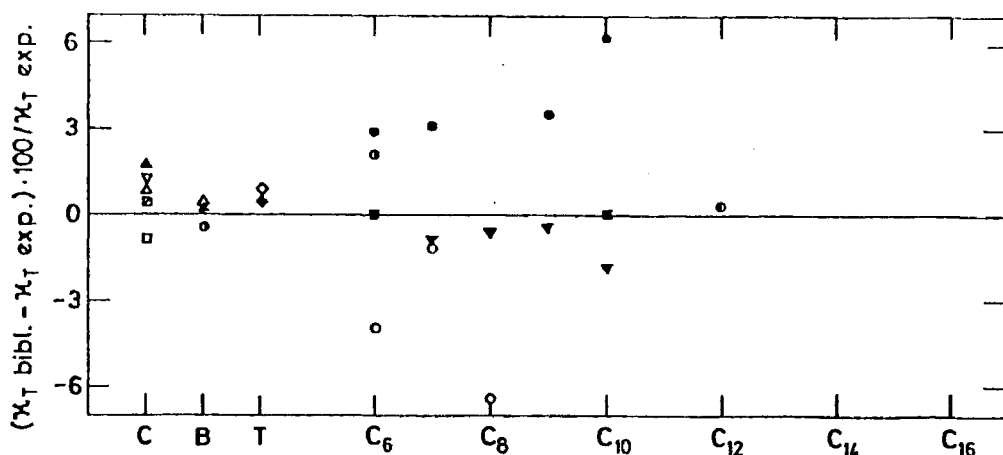


FIG. 3.4 .- Comparación de nuestras medidas de κ_T con las de la Bibliografía para las sustancias puras a 298,15 K : —, Este trabajo; o, Eduljee y col.²³; •, Blinowska³⁰; ■, Luks y col.⁶⁰; ◐, Burkat y Richard¹⁹; ▼, Sahli y col.²⁰; ◑, Richard y McCrikard²¹; ▲, Holder y Whalley²⁵; ▽, Diaz Peña y Cavero⁶²; □, Diaz Peña y McGlashan⁶³; Δ, Ewing y col.²⁸; ◇, Freyer y col.⁵; ◆, Rajagopal y Subrahmanyam⁶⁹; ◼, Rogers y col.¹⁸

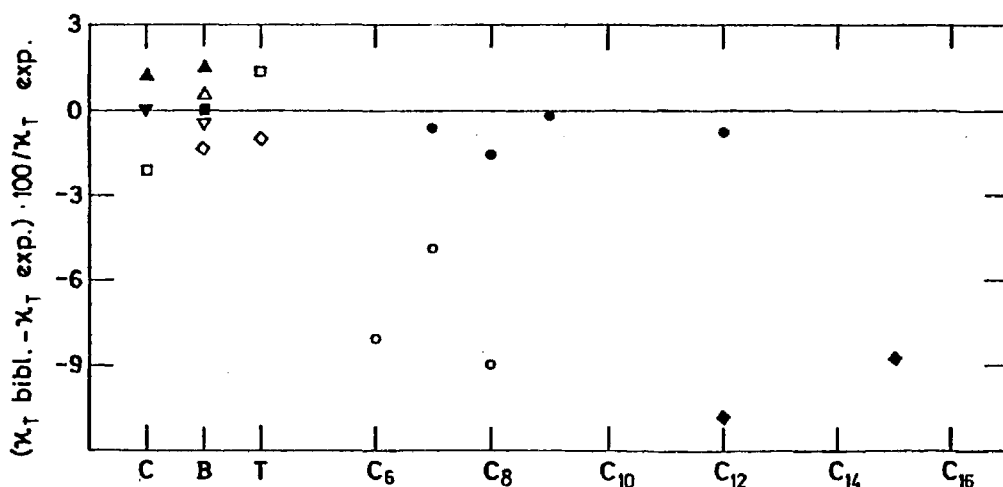


FIG. 3.5 .- Comparación de nuestras medidas de κ_T con las de la Bibliografía para las sustancias puras a 333,15 K : —, Este trabajo; o, Eduljee y col.²³; ◆, Cutler y col.²⁴; •, Boelhouwer²⁷; ▲, Holder y Whalley²⁵; □, Diaz Peña y McGlashan⁶³; ▼, Moelwyn-Hughes y Thorpe⁶⁶; ◇, Shraiber²⁹; ▽, Diaz Peña y Cavero⁶²; Δ, Tyrer²; ■, Staveley y col.⁴

3.5.- DISCUSION

Para la serie de n -alcanos la compresibilidad aumenta con la temperatura y disminuye al aumentar la longitud de la cadena. Sin embargo, la densidad presenta una variación contraria, es decir, disminuye con la temperatura y aumenta con el número de carbonos de la cadena. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura disminuye la densidad aumentando el volumen, por lo que las moléculas quedan mas separadas siendo por ello mas facil comprimirlas.

El razonamiento inverso sirve para la variación de κ_T con la longitud de la cadena. Al aumentar el n° de carbonos de la serie la densidad aumenta, por lo que el volumen libre entre las moléculas es menor y resultará mas dificil comprimirlas, por tanto disminuye la compresibilidad.

Por otra parte $-(\partial V/\partial p)_T$ aumenta con la temperatura siendo esta variación logicamente similar a la de la compresibilidad. Sin embargo, la variación con la longitud de la cadena es diferente, presentando $-(\partial V/\partial p)_T$ un valor mínimo a las cuatro temperaturas. Ello es debido a la influencia contraria de la densidad y el volumen molar, las cuales aumentan a lo largo de la serie. Así, al aumentar la densidad disminuiría $-(\partial V/\partial p)_T$ por idéntica razón que lo hace la compresibilidad, mientras que si aumenta el volumen molar $-(\partial V/\partial p)_T$ debería aumentar. El resultado global de ambos efectos hace aparecer el mínimo citado entre el n -octano y el n -decano.

En el caso de ciclohexano, benceno y tolueno κ_T y $-(\partial V/\partial p)_T$ aumentan como es lógico con la temperatura.

Al disminuir la densidad parece lógico que aumente la compresibilidad; esto ocurre siempre que se trate de variaciones con la temperatura y de series homólogas, sin embargo cuando se trata de compuestos con mas diferencias ya no se puede afirmar este hecho. Así, aunque la densidad del benceno sea mayor que la del tolueno la compresibilidad de éste es menor que la de aquel.

CAPITULO IV

MEZCLAS BINARIAS DE CICLOHEXANO CON *n*-ALCANOS

4.1.- VOLUMEN DE EXCESO

Para obtener la compresibilidad de una mezcla es necesario conocer su volumen mediante la ecuación 2.8, en la cual interviene el volumen de exceso de la mezcla.

Para el sistema ciclohexano + *n*-heptano, esta magnitud ha sido medida a 303,15 K por Danusso⁷ y a 298,15 K por Mathieson y Thynne⁷¹.

El volumen de exceso del sistema ciclohexano + *n*-hexano ha sido medido a 298,15 K por Mathieson y col.⁷¹, Ridgeway y col.⁷² y Letcher⁷³ siendo los resultados obtenidos por los dos primeros poco fiables. Goates y col.⁷⁴ midieron el volumen de exceso de éste sistema a 283,15 , 298,15 y 313,15 K encontrando que dicha magnitud disminuía lentamente con la temperatura. Por otra parte, Gomez Ibañez y Liu⁷⁵ han obtenido el V^E de este sistema y del ciclohexano + *n*-dodecano a 288,15 , 298,15 y 308,15 K no observando variación alguna con la temperatura. Sin embargo a 298,15 K, los valores obtenidos por los dos últimos y los de Letcher⁷³ son concordantes con los de Sánchez-Pajares y Nuñez Delgado⁷⁶, los cuales midieron el V^E a 298,15 K para los siste

mas formados por ciclohexano con los n -alcanos pares desde el n -hexano al n -hexadecano. Estos valores de V^E han sido los usados por nosotros.

Debido al pequeño valor de V^E , la corrección que es necesario aplicar a la compresibilidad en el mayor de los casos no supera el 0,4%. Teniendo en cuenta la variación regular de V^E con la longitud de la cadena del n -alcano, hemos obtenido los valores de V^E para los sistemas con n -alcanos impares por interpolación. Así, a partir de las ecuaciones dadas por Sánchez-Pajares y Núñez Delgado⁷⁶ para los sistemas binarios con n -alcano par se ha calculado el V^E para 19 fracciones molares. Estos valores se han ajustado, para cada fracción molar, frente al número de carbonos del n -alcano, e interpolando para los n -alcanos impares se han obtenido 19 valores de V^E para cada sistema. Estos resultados se han ajustado a polinomios del tipo

$$Y = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (2x_1 - 1)^i \quad (4.1)$$

donde x_1 es la fracción molar de ciclohexano, A_i los coeficientes del ajuste y n el grado el polinomio elegido que en este caso fué uno. Las ecuaciones obtenidas han sido

$$\begin{aligned} \sigma\text{-C}_6\text{H}_{12} + n\text{-C}_7\text{H}_{14} \quad V^E &= x_1 x_2 \{1,103 + 0,197(2x_1 - 1)\} \\ \sigma\text{-C}_6\text{H}_{12} + n\text{-C}_9\text{H}_{20} \quad V^E &= x_1 x_2 \{1,828 + 0,717(2x_1 - 1)\} \\ \sigma\text{-C}_6\text{H}_{12} + n\text{-C}_{13}\text{H}_{28} \quad V^E &= x_1 x_2 \{2,491 + 1,075(2x_1 - 1)\} \\ \sigma\text{-C}_6\text{H}_{12} + n\text{-C}_{15}\text{H}_{32} \quad V^E &= x_1 x_2 \{2,695 + 1,254(2x_1 - 1)\} \end{aligned} \quad (4.2)$$

en las cuales el volumen de exceso está expresado en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

En cuanto a la variación con la temperatura solo se disponen

datos suficientes para los sistemas ciclohexano + *n*-hexano y + *n*-dodecano. Mientras para unos autores⁷⁴ el V^E disminuye con la temperatura para otros⁷⁵ no cambia. En cualquier caso la influencia en el valor de la compresibilidad es siempre inferior al 0,1 % por lo que hemos considerado el volumen de exceso independiente de la temperatura para todos los sistemas.

4.2.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA

Se ha medido la compresibilidad isotérmica a 298,15 , 308,15 , 318,15 y 333,15 K para los sistemas binarios formados por ciclohexano con los *n*-alcanos siguientes: *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano , *n*-dodecano, *n*-tridecano, *n*-tetradecano y *n*-pentadecano para todo el rango de fracciones molares.

Los resultados se dan en las Tablas 4.1 a 4.9 en ellas la primera columna corresponde a la fracción molar y la segunda al valor experimental de κ_T . Los valores de la compresibilidad de las sustancias puras que aparecen en dichas tablas son los valores medios obtenidos de las Tablas 3.3 y 3.7.

Los resultados experimentales de κ_T se han representado gráficamente frente a la fracción molar del ciclohexano x_1 , a las cuatro temperaturas en las Figuras 4.1 a 4.9. Dichos valores se han ajustado a ecuaciones polinómicas del tipo

$$Y = \sum_{i=0}^n A_i x_1^i \quad (4.3)$$

eligiendo el grado que mejor se ajustara a los puntos experimentales y dando doble peso a las sustancias puras por haber sido medidas por duplicado. Las líneas de trazo continuo de las citadas figuras se han

obtenido con la ecuación de ajuste, cuyos coeficientes y desviación standard se recogen en la Tabla 4.10. Las diferencias entre los valores experimentales de κ_T y los calculados se dan en la tercera columna de las Tablas 4.1 a 4.9. Se observa que estas diferencias están siempre dentro del error experimental.

En las mencionadas figuras vemos que para todos los sistemas y a cualquier fracción molar κ_T aumenta con la temperatura; también se observa como la compresibilidad de la mezcla, dada por las líneas de trazo continuo, está por debajo de la línea recta que une la compresibilidad de las sustancias puras para el sistema ciclohexano + *n*-hexano, pasando a estar por encima en los sistemas ciclohexano + *n*-heptano, + *n*-octano, + *n*-nonano a las cuatro temperaturas y + *n*-decano a 298,15 K. A 308,15 K en el sistema ciclohexano + *n*-decano la curva y la recta coinciden, mientras que a 318,15 y 333,15 K la curva está de nuevo por debajo de la recta. Para los siguientes sistemas, ciclohexano + *n*-dodecano, + *n*-tridecano, + *n*-tetradecano y + *n*-pentadecano la curva permanece por debajo de la recta y se aleja cada vez más de ella al aumentar la temperatura y la longitud de la cadena del *n*-alcano. Sin embargo, las diferencias entre la curva y la recta no corresponden a una función de exceso puesto que la línea recta no representa un sistema ideal.

TABLA 4.1 .- Ciclohexano (1) + n-hexano (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	1672,6	0,1	0,0	
	0,1818	1569,1	1,2	-17,3	1,4
	0,2397	1537,7	2,8	-19,9	2,9
	0,2935	1502,9	-1,6	-27,5	-1,5
	0,3767	1454,5	-3,3	-32,8	-3,4
	0,4630	1406,3	-3,5	-34,9	-3,9
	0,5006	1387,7	-1,3	-32,9	-1,7
	0,5803	1342,7	-2,6	-33,5	-3,2
	0,6181	1329,0	4,4	-25,6	3,7
	0,6819	1295,1	5,1	-22,6	4,3
	0,7922	1231,0	0,4	-20,6	-0,2
	0,8613	1193,8	0,1	-15,0	-0,2
	1,0000	1119,7	-1,0	0,0	
308,15	0,0000	1844,0	0,3	0,0	
	0,1818	1726,1	1,5	-20,5	1,5
	0,2397	1685,0	-2,1	-29,1	-2,0
	0,2935	1649,9	-2,6	-33,4	-2,4
	0,3767	1601,9	2,4	-32,8	2,6
	0,4630	1543,1	-2,2	-39,7	-2,0
	0,5006	1524,0	2,4	-35,5	2,5
	0,5803	1470,8	-1,3	-38,5	-1,2
	0,6181	1449,3	0,6	-35,5	0,7
	0,6819	1412,0	2,4	-31,0	2,4
	0,7922	1341,1	-1,7	-27,3	-1,7
	0,8613	1301,3	0,1	-18,7	0,0
	1,0000	1218,9	0,0	0,0	

TABLA 4.1 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	2033,5	-1,3	0,0	
	0,1818	1902,0	5,6	-22,1	4,4
	0,2397	1852,3	-0,9	-35,4	-2,4
	0,2935	1811,0	-2,6	-42,3	-4,1
	0,3767	1756,0	2,9	-42,7	1,6
	0,4630	1690,9	-0,5	-49,3	-1,2
	0,5006	1667,0	2,2	-47,1	1,7
	0,5803	1605,9	-3,2	-57,8	-3,2
	0,6181	1579,0	-4,0	-51,2	-3,7
	0,6819	1542,4	3,0	-40,8	3,6
	0,7922	1464,5	-0,9	-34,7	0,0
	0,8613	1420,0	0,1	-24,8	0,8
	1,0000	1331,1	0,5	0,0	
333,15	0,0000	2384,4	0,3	0,0	
	0,1818	2212,0	3,3	-38,3	2,6
	0,2266	2162,9	-3,7	-53,0	-4,4
	0,2935	2102,0	-2,9	-61,4	-3,2
	0,3767	2026,1	-3,5	-70,3	-3,3
	0,4630	1955,8	2,7	-68,6	3,4
	0,5006	1924,0	3,5	-68,4	4,5
	0,5803	1856,0	3,7	-67,0	5,0
	0,6181	1822,1	1,6	-67,1	3,1
	0,6819	1765,4	-2,2	-65,9	-0,6
	0,7922	1676,0	-2,6	-51,7	-1,2
	0,8613	1621,3	-3,0	-39,2	-2,1
	1,0000	1520,1	1,2	0,0	

TABLA 4.2 .- Ciclohexano (1) + *n*-heptano (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	1440,2	0,4	0,0	
	0,1345	1401,2	-0,5	-4,9	-0,8
	0,1699	1392,7	0,9	-4,1	0,6
	0,2209	1379,0	1,4	-4,0	1,3
	0,2525	1365,1	-3,8	-9,3	-3,8
	0,3043	1351,0	-3,3	-8,8	-3,0
	0,3421	1344,6	1,0	-4,3	1,4
	0,4169	1323,5	1,4	-3,4	2,0
	0,4222	1321,1	0,6	-4,1	1,2
	0,4780	1307,6	3,4	-0,6	4,3
	0,5745	1275,4	0,6	-2,0	1,7
	0,6665	1243,3	-1,9	-3,0	-0,8
	0,7903	1202,4	0,2	0,0	0,9
	0,8757	1168,1	-2,0	-1,9	-1,7
	1,0000	1119,7	0,6	0,0	
308,15	0,0000	1569,0	-0,5	0,0	
	0,1345	1529,4	4,1	-2,4	3,4
	0,1699	1513,1	-1,0	-8,5	-1,8
	0,2290	1497,0	-1,2	-9,6	-2,0
	0,2525	1487,2	-1,1	-9,9	-1,8
	0,3043	1471,1	-1,2	-10,2	-1,8
	0,3421	1463,4	2,8	-6,1	2,4
	0,3732	1449,0	-2,0	-10,5	-2,2
	0,4169	1436,1	-1,3	-9,3	-1,3
	0,4222	1439,3	3,7	-4,2	3,7
	0,4780	1413,0	-5,0	-11,9	-4,6
	0,5745	1390,5	4,0	-0,8	4,9
	0,6664	1354,1	-0,7	-3,5	0,5
	0,7903	1310,9	2,2	1,6	3,4
	0,8757	1271,0	-3,1	-2,9	-2,3
	1,0000	1218,9	0,4	0,0	

TABLA 4.2 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1712,0	-4,3	0,0	
	0,1345	1669,9	1,9	-1,7	1,6
	0,2209	1641,2	2,3	-3,0	1,8
	0,2525	1625,7	-2,4	-8,1	-2,8
	0,3043	1610,2	-0,1	-6,4	-0,5
	0,3421	1595,0	-2,1	-8,7	-2,5
	0,3732	1583,1	-3,1	-9,9	-3,5
	0,4169	1573,0	2,5	-4,5	2,2
	0,4222	1569,8	1,3	-5,7	1,0
	0,4780	1551,7	3,5	-3,5	3,3
	0,5745	1508,2	-3,8	-10,5	-3,9
	0,6665	1475,2	-0,8	-6,8	-0,9
	0,7903	1427,4	2,3	-2,1	2,3
	0,8757	1388,0	-0,2	-2,9	-0,1
	1,0000	1331,1	-0,2	0,0	
308,15	0,0000	1961,6	-0,2	0,0	
	0,1345	1912,9	-1,5	-1,8	-1,3
	0,2209	1885,1	3,2	1,9	3,4
	0,2525	1871,0	1,6	-0,2	1,7
	0,3043	1848,1	-0,5	-3,0	-0,4
	0,4169	1799,2	-2,3	-6,7	-2,5
	0,4222	1796,9	-2,3	-6,8	-2,5
	0,4780	1777,0	2,2	-3,1	1,9
	0,5745	1729,0	-2,2	-8,8	-2,8
	0,6665	1690,2	2,1	-5,0	1,3
	0,7903	1627,0	-0,8	-7,2	-1,6
	0,8757	1586,7	1,8	-2,8	1,3
	1,0000	1520,1	-0,5	0,0	

TABLA 4.3 .- Ciclohexano (1) + *n*-Octano (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$
		Exp.	Dif.	Exp.
298,15	0,0000	1280,3	-0,3	0,0
	0,1280	1260,0	-2,1	-4,9
	0,1586	1261,0	3,1	-0,1
	0,2265	1248,4	-0,4	-3,9
	0,3049	1242,0	3,5	0,4
	0,3224	1233,1	-3,0	-6,0
	0,4145	1226,5	2,6	0,7
	0,4838	1214,4	-0,1	-1,0
	0,5356	1205,0	-2,0	-2,1
	0,5918	1195,7	-3,0	-2,1
	0,6722	1184,0	-2,1	-0,1
	0,7522	1175,0	2,5	5,4
	0,8558	1153,3	0,4	3,6
	0,8981	1148,0	3,8	6,9
	1,0000	1119,7	-1,4	0,0
308,15	0,0000	1386,4	-0,6	0,0
	0,1280	1366,0	-1,7	-4,4
	0,1586	1366,2	2,9	-0,2
	0,2265	1356,6	2,9	-0,5
	0,3049	1344,0	1,1	-2,0
	0,3224	1336,8	-3,6	-6,7
	0,4145	1330,4	2,8	0,8
	0,4828	1315,7	-2,1	-0,3
	0,5356	1308,0	-1,9	-2,0
	0,5918	1299,6	-1,7	-0,8
	0,6722	1286,7	-1,3	0,7
	0,7522	1276,7	2,9	5,8
	0,8558	1256,0	2,8	5,9
	0,8981	1244,2	0,1	2,9
	1,0000	1218,9	-0,9	

TABLA 4.3 .- (ccntinuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$
		Exp.	Dif.	Exp.
318,15	0,0000	1504,1	0,3	0,0
	0,1280	1479,7	-2,4	-7,8
	0,1586	1476,8	-0,7	-6,6
	0,2265	1469,1	1,5	-4,7
	0,3049	1461,0	4,2	-1,3
	0,3224	1453,1	-1,4	-6,5
	0,4145	1443,2	1,0	-2,0
	0,5356	1422,0	-3,5	-3,0
	0,5918	1414,8	-2,4	-0,2
	0,6722	1408,3	4,0	8,2
	0,7522	1386,6	-3,4	2,1
	0,8558	1372,6	4,0	9,5
	1,0000	1331,1	-0,7	0,0
333,15	0,0000	1706,7	0,6	0,0
	0,1280	1679,7	-1,6	-9,0
	0,1586	1676,3	0,2	-7,9
	0,2265	1663,2	-2,1	-10,6
	0,3049	1656,7	3,1	-4,7
	0,3224	1648,0	-3,1	-10,5
	0,4145	1641,0	2,8	-2,0
	0,4828	1627,9	-0,5	-2,9
	0,5918	1612,1	0,1	1,7
	0,6722	1602,0	3,6	7,7
	0,7522	1580,0	-3,1	2,5
	0,8558	1557,9	-2,0	3,5
	1,0000	1520,1	0,7	0,0

TABLA 4.4 .- Ciclohexano (1) + n-Nonano (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	1177,2	0,0	0,0	
	0,1737	1172,7	-2,3	3,3	-1,8
	0,2517	1174,9	1,4	9,5	1,9
	0,3396	1175,0	3,8	14,1	4,0
	0,3531	1173,1	2,3	13,0	2,5
	0,4176	1167,4	-1,1	10,9	-1,2
	0,5037	1161,0	-3,9	9,4	-4,2
	0,5250	1161,1	-2,7	10,7	-3,1
	0,5811	1161,3	0,6	14,3	0,0
	0,6937	1152,9	-0,2	12,8	-0,9
	0,7532	1147,6	-0,5	11,4	-1,3
	0,8028	1147,0	3,5	14,0	2,8
	0,8751	1136,4	0,5	8,3	0,1
	1,0000	1119,7	-0,6	0,0	
308,15	0,0000	1268,1	-0,5	0,0	
	0,1737	1271,9	2,3	10,8	2,7
	0,2517	1266,2	-2,5	8,6	-2,4
	0,3396	1270,0	3,3	16,4	3,0
	0,3531	1270,0	3,7	17,1	3,4
	0,4176	1261,4	-2,6	11,6	-3,3
	0,5037	1257,2	-3,0	11,7	-4,0
	0,5270	1256,0	-3,0	11,6	-4,1
	0,5811	1256,3	0,5	14,8	-0,8
	0,6937	1249,9	1,7	14,5	0,4
	0,7532	1240,8	-2,8	8,6	-4,0
	0,8028	1242,0	2,6	12,4	1,6
	0,8751	1235,9	3,1	10,2	2,6
	1,0000	1218,9	-1,1	0,0	

TABLA 4.4 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1366,0	-0,4	0,0	
	0,1737	1370,0	2,5	9,5	2,2
	0,2517	1368,1	0,3	10,2	-0,1
	0,3396	1368,0	0,5	13,4	0,0
	0,3531	1362,8	-4,6	8,7	-5,1
	0,4176	1367,9	1,2	16,2	0,8
	0,5037	1363,9	-1,1	15,5	-1,5
	0,5250	1363,8	-0,8	16,1	-1,1
	0,5811	1366,1	3,3	20,6	3,1
	0,6937	1358,1	0,1	16,7	0,2
	0,7532	1353,9	-0,3	14,9	-0,1
	0,8028	1350,0	-0,8	12,7	-0,5
	0,8751	1344,9	0,3	10,2	0,6
	1,0000	1331,1	0,0	0,0	
333,15	0,0000	1533,1	-0,2	0,0	
	0,1737	1538,5	1,8	8,5	1,0
	0,2517	1537,7	-0,1	9,3	-0,8
	0,3396	1540,0	1,5	13,3	0,9
	0,3531	1535,1	-3,6	8,6	-4,1
	0,4176	1539,6	0,8	14,4	0,6
	0,5037	1535,0	-3,4	11,5	-3,2
	0,5250	1537,8	-0,4	14,7	-0,1
	0,5811	1541,0	3,6	18,8	4,2
	0,6937	1537,9	3,1	17,4	4,1
	0,7532	1531,6	-1,4	11,6	-0,2
	0,8751	1525,0	-2,5	5,7	-1,6
	1,0000	1520,1	0,5	0,0	

TABLA 4.5 .- Ciclohexano (1) + *n*-Decano (2)

T/K	x_1	κ_T / TPa^{-1}		κ_T^E / TPa^{-1}	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	1095,1	0,1	0,0	
	0,1732	1101,8	0,0	5,6	0,6
	0,2769	1105,0	-0,4	7,8	0,0
	0,3545	1106,7	-1,2	8,6	-1,0
	0,4350	1110,0	-0,1	10,7	-0,3
	0,5070	1113,0	1,0	12,5	0,7
	0,5360	1114,8	2,1	13,8	1,7
	0,5852	1113,9	0,2	11,9	-0,2
	0,6162	1114,1	-0,4	11,2	-0,9
	0,7044	1115,0	-1,1	9,9	-1,4
	0,7722	1116,1	-1,2	8,7	-1,3
	0,8691	1119,4	0,9	8,1	1,2
	1,0000	1119,7	0,0	0,0	
308,15	0,0000	1176,4	-0,7	0,0	
	0,1732	1183,1	-1,2	3,9	-0,8
	0,2769	1190,0	1,3	8,5	1,3
	0,3545	1190,9	-1,0	7,5	-1,3
	0,4042	1198,5	4,4	13,6	4,0
	0,4350	1194,1	-1,4	8,2	-1,9
	0,5070	1200,6	2,2	12,5	1,6
	0,5360	1200,9	1,4	11,8	0,8
	0,5852	1198,1	-3,7	7,0	-4,2
	0,6162	1203,9	1,0	11,6	0,5
	0,7044	1207,1	0,4	10,7	0,3
	0,7722	1208,0	-1,5	8,0	-1,2
	0,8691	1213,5	-0,1	7,1	0,8
	1,0000	1218,9	-0,2	0,0	

TABLA 4.5 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1264,9	-0,8	0,0	
	0,1732	1276,0	1,3	5,8	0,3
	0,2769	1282,1	1,5	7,9	0,2
	0,3545	1285,9	0,8	8,6	-0,3
	0,4042	1287,7	-0,4	8,0	-1,3
	0,4350	1288,2	-1,8	7,1	-2,5
	0,5070	1294,0	-0,5	9,0	-0,7
	0,5360	1300,2	3,8	13,5	3,8
	0,5852	1299,3	-0,3	9,6	0,2
	0,6162	1302,6	0,9	11,0	1,8
	0,7044	1305,3	-2,4	7,2	-0,9
	0,7722	1310,7	-1,8	7,0	0,1
	0,8691	1317,4	-2,3	4,0	-0,4
	1,0000	1331,1	1,5	0,0	
333,15	0,0000	1411,3	0,0	0,0	
	0,1732	1424,0	-1,5	3,1	-1,1
	0,2769	1435,1	0,1	7,3	0,2
	0,3545	1442,8	0,4	9,3	0,4
	0,4042	1447,6	0,3	10,2	0,2
	0,4350	1450,9	0,5	11,0	0,4
	0,5070	1459,1	0,8	12,4	0,7
	0,5360	1465,9	4,6	16,5	4,5
	0,5852	1465,2	-1,6	10,8	-1,5
	0,6162	1469,8	-0,6	12,0	-0,4
	0,7044	1479,0	-1,8	10,7	-1,2
	0,7722	1486,3	-2,7	8,8	-1,8
	0,8691	1501,0	-0,4	8,1	0,7
	1,0000	1520,1	0,0	0,0	

TABLA 4.6 .- Ciclohexano (1) + *n*-Dodecano (2)

T/K	x_1	κ_T / TPa ⁻¹		κ_T^E / TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	986,8	-0,7	0,0	
	0,1132	994,5	-0,9	9,2	-1,1
	0,2224	1006,0	1,3	4,8	0,5
	0,3175	1017,4	3,4	8,7	2,4
	0,4122	1023,1	-1,5	5,9	-2,1
	0,4875	1035,4	1,5	10,5	1,4
	0,5638	1045,1	1,0	11,3	1,6
	0,6757	1059,0	-1,5	10,0	0,4
	0,7909	1076,1	-3,2	7,6	-0,5
	0,8853	1093,1	-2,7	4,8	-0,6
	1,0000	1119,7	2,0	0,0	
308,15	0,0000	1052,3	-1,3	0,0	
	0,1132	1063,0	1,3	2,1	0,7
	0,2224	1072,9	0,9	2,5	-0,8
	0,3357	1088,1	2,4	5,8	0,4
	0,4122	1098,0	1,9	6,9	0,1
	0,4875	1106,9	-0,8	6,1	-1,9
	0,5638	1119,1	-1,5	7,0	-1,7
	0,6757	1140,5	-1,1	9,4	0,4
	0,7909	1165,0	-1,0	9,6	1,9
	0,8853	1185,1	-3,0	4,8	-0,4
	1,0000	1218,9	1,7	0,0	

TABLA 4.6 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1126,8	0,1	0,0	
	0,1132	1141,8	0,6	4,3	1,6
	0,2224	1154,0	-1,2	4,4	-0,7
	0,3357	1169,4	-1,1	5,5	-1,7
	0,4122	1183,1	1,1	8,1	-0,2
	0,4875	1195,9	1,8	9,0	0,1
	0,5638	1208,5	0,3	7,8	-1,4
	0,6757	1229,6	-2,3	5,4	-3,4
	0,7909	1262,0	0,7	8,0	0,9
	0,8853	1290,1	0,5	5,8	1,3
	1,0000	1331,1	0,0	0,0	
333,15	0,0000	1250,6	0,5	0,0	
	0,1132	1269,4	-0,4	4,3	0,6
	0,2224	1286,4	-2,1	5,1	-1,3
	0,3175	1304,5	-0,7	7,4	-0,7
	0,4122	1325,0	1,5	10,0	0,8
	0,4875	1340,9	1,5	9,9	0,4
	0,5638	1358,1	0,3	8,7	-0,7
	0,6757	1389,5	0,8	9,1	0,6
	0,7909	1426,0	-1,3	6,4	0,0
	0,8853	1462,9	-2,0	3,9	0,0
	1,0000	1520,1	0,7	0,0	

TABLA 4.7 .- Cilcohexano (1) + *n*-Tridecano (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	944,5	0,8	0,0	
	0,1095	953,3	-2,6	4,4	-1,3
	0,2418	970,0	-0,1	5,4	1,5
	0,3403	981,5	0,3	6,7	1,2
	0,4200	991,1	0,0	6,9	0,3
	0,5108	1005,9	2,4	9,6	2,1
	0,5756	1013,0	-0,7	6,6	-1,2
	0,6574	1028,1	-0,3	7,1	-0,7
	0,7450	1048,1	1,5	8,8	1,7
	0,7934	1055,9	-1,9	5,0	-1,3
	0,8951	1084,0	-1,3	3,7	-0,3
	1,0000	1119,7	0,6	0,0	
308,15	0,0000	1011,3	0,7	0,0	
	0,1095	1022,0	-2,7	5,8	-1,2
	0,2418	1042,5	0,8	7,1	2,4
	0,3403	1054,1	-1,3	6,4	-0,5
	0,4200	1069,6	-2,2	10,8	2,2
	0,5108	1082,2	-0,7	8,7	-1,3
	0,5756	1097,7	2,4	12,3	1,6
	0,6574	1111,0	-1,8	8,5	-2,4
	0,7450	1133,9	-0,6	9,6	-0,4
	0,7934	1148,8	0,9	10,6	1,5
	0,8951	1178,0	-1,7	5,3	-0,5
	1,0000	1218,9	0,5	0,0	

TABLA 4.7 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1082,3	0,6	0,0	
	0,1095	1096,0	-1,5	1,5	0,0
	0,2418	1115,2	-1,3	3,7	0,1
	0,3403	1132,1	0,1	5,8	0,5
	0,4200	1145,6	-0,1	5,9	-0,6
	0,5108	1166,9	3,3	9,6	2,1
	0,5756	1179,1	0,7	7,4	-0,6
	0,6574	1198,0	-1,5	5,6	-2,4
	0,7450	1224,9	-0,8	6,6	-0,8
	0,7934	1242,1	-0,3	7,0	0,4
	0,8951	1281,0	-0,9	4,8	0,6
	1,0000	1331,1	0,5	0,0	
333,15	0,0000	1192,7	1,2	0,0	
	0,1095	1211,1	-2,5	2,0	-0,4
	0,2418	1235,0	-4,3	3,3	-2,1
	0,3403	1260,9	1,2	9,7	2,3
	0,4200	1281,2	3,2	11,9	3,2
	0,5108	1303,1	1,4	10,3	0,5
	0,5756	1323,0	2,4	11,4	1,3
	0,6574	1347,1	-1,1	8,1	-1,8
	0,7450	1379,9	-2,4	6,9	-2,1
	0,7934	1403,0	-0,8	8,1	0,1
	0,8951	1453,9	-1,4	5,3	0,3
	1,0000	1520,1	0,9	0,0	

TABLA 4.8 .- Cilcohexano (1) + *n*-Tetradecano (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	912,6	0,4	0,0	
	0,1193	925,0	-1,5	2,1	-0,8
	0,1584	932,0	0,9	5,3	1,6
	0,2269	938,9	-0,2	5,2	0,2
	0,2832	946,1	-0,1	5,9	-0,1
	0,3484	953,1	-1,6	4,8	-2,1
	0,4345	966,0	-1,0	5,9	-2,0
	0,4912	978,6	2,5	9,6	1,4
	0,5761	992,3	0,7	8,4	-0,0
	0,6761	1015,1	1,8	10,1	2,2
	0,7570	1034,0	-0,1	8,5	1,6
	0,8681	1063,9	-4,2	3,1	-1,4
	1,0000	1119,7	1,0	0,0	
308,15	0,0000	972,7	0,5	0,0	
	0,1193	987,1	-1,1	1,9	0,0
	0,1584	994,8	1,3	5,1	2,5
	0,2269	999,9	-2,8	1,8	-2,1
	0,2832	1009,0	-1,8	3,3	-1,7
	0,3484	1021,1	0,2	5,6	-0,5
	0,4345	1039,8	4,2	10,1	2,6
	0,4912	1047,9	1,5	7,8	-0,4
	0,5761	1064,0	-1,2	5,9	-2,9
	0,6761	1090,9	-0,4	7,8	-0,9
	0,7570	1116,3	-0,2	8,6	0,7
	0,8681	1155,8	-1,9	6,2	0,8
	1,0000	1218,9	0,6	0,0	

TABLA 4.8 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1038,6	1,3	0,0	
	0,1193	1056,1	-2,1	2,5	-0,7
	0,1584	1064,0	-0,6	5,1	1,0
	0,2269	1072,9	-2,8	3,9	-1,6
	0,2832	1083,0	-2,3	4,8	-1,6
	0,3484	1098,1	1,1	8,3	1,1
	0,4345	1117,9	4,1	11,2	3,3
	0,4912	1129,2	2,8	9,8	1,7
	0,5761	1148,0	0,2	7,3	-0,7
	0,6761	1178,1	0,0	7,4	0,2
	0,7570	1205,9	-1,5	6,4	0,2
	0,8681	1252,3	-4,1	3,0	-0,9
	1,0000	1331,1	1,3	0,0	
333,15	0,0000	1145,9	1,1	0,0	
	0,1193	1167,0	-4,7	1,8	-1,0
	0,1584	1177,5	-0,2	5,3	1,7
	0,2269	1190,1	-1,6	4,7	-0,3
	0,2832	1202,9	-0,6	5,9	0,0
	0,3484	1218,0	-0,3	6,0	-0,8
	0,4345	1241,1	0,9	7,0	-0,7
	0,4912	1260,1	3,8	10,1	1,8
	0,5761	1284,9	1,1	7,3	-0,8
	0,6761	1324,0	0,8	8,0	0,4
	0,7570	1359,1	-2,3	5,9	-0,7
	0,8681	1421,0	-3,6	4,5	0,2
	1,0000	1520,1	1,2	0,0	

TABLA 4.9 .- Cilochexano (1) + *n*-Pentadecano

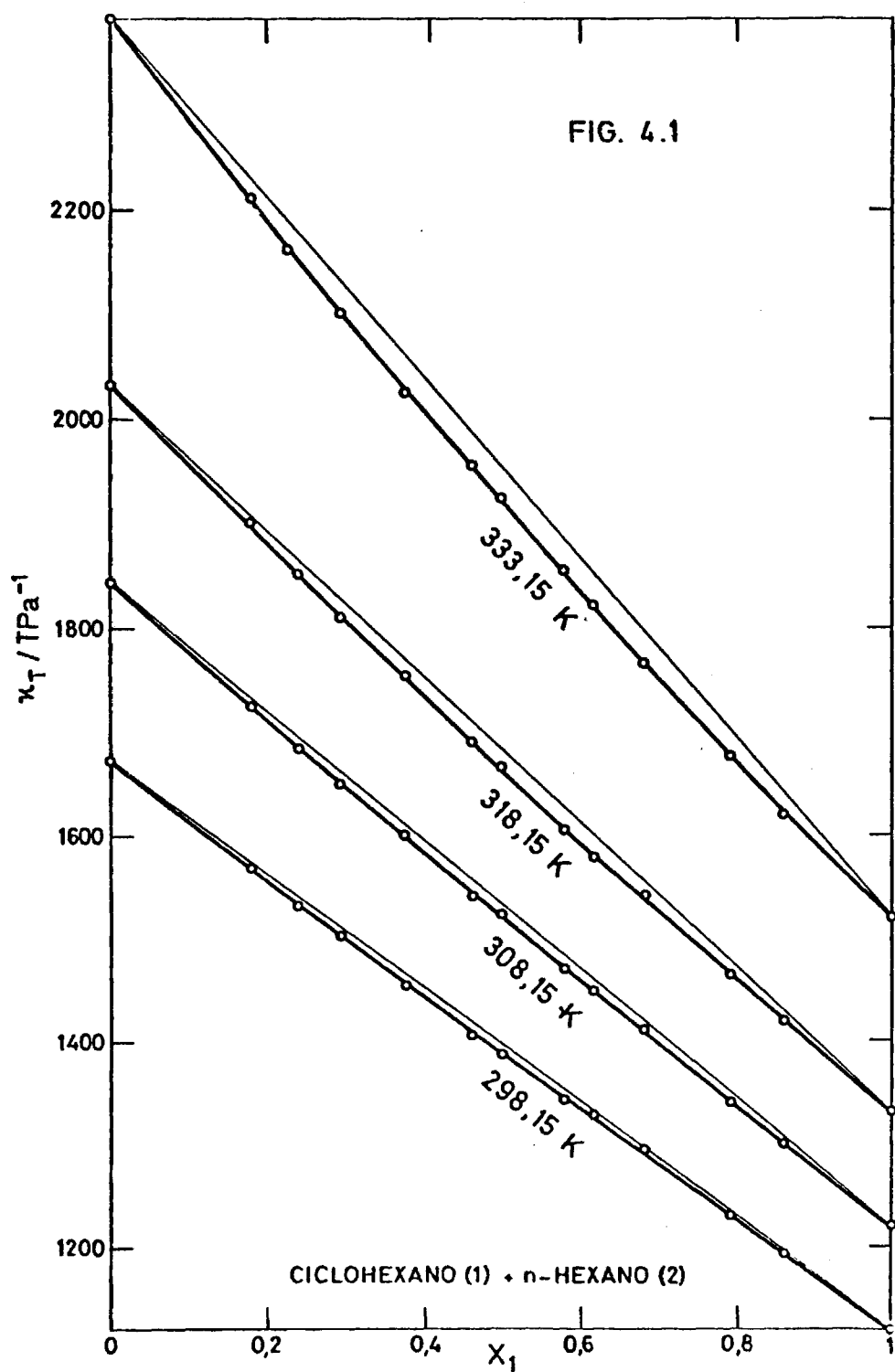
T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	882,2	0,7	0,0	
	0,1337	903,1	-2,3	2,3	0,0
	0,2649	920,9	-0,6	5,7	1,1
	0,3615	934,0	-0,4	6,1	-0,1
	0,4268	945,0	0,9	7,3	0,2
	0,4650	952,1	1,7	8,1	0,6
	0,4980	956,3	0,3	6,7	-1,2
	0,5861	974,1	0,4	7,0	-1,2
	0,6740	994,9	0,3	7,3	-0,8
	0,7888	1027,4	-1,8	5,7	-1,0
	0,8912	1067,0	-1,0	5,3	1,1
	1,0000	1119,7	0,6	0,0	
308,15	0,0000	941,2	1,0	0,0	
	0,1337	959,1	-2,3	2,7	0,0
	0,2649	977,9	-3,0	4,0	-1,3
	0,3615	996,0	-0,7	6,7	-0,3
	0,4268	1008,0	-0,6	6,9	-1,1
	0,4650	1020,4	4,3	11,8	3,4
	0,4980	1025,6	2,4	10,0	1,3
	0,5861	1045,5	1,1	9,1	0,0
	0,6740	1070,1	0,1	8,7	-0,2
	0,7888	1108,1	-3,3	5,9	-1,4
	0,8912	1154,8	-2,6	4,9	0,3
	1,0000	1218,9	1,3	0,0	

TABLA 4.9 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1008,2	1,0	0,0	
	0,1337	1028,0	-2,6	2,1	-0,2
	0,2649	1050,9	-1,9	4,4	-0,2
	0,3615	1068,5	-2,5	4,0	-2,2
	0,4268	1085,1	0,2	6,7	-0,4
	0,4650	1095,9	2,4	8,9	1,4
	0,4980	1105,0	3,2	9,8	2,0
	0,5711	1125,9	3,8	10,8	2,6
	0,6740	1155,1	-1,6	6,5	-1,6
	0,7888	1203,0	-2,1	7,1	0,4
	0,8912	1255,1	-4,1	3,7	-0,5
	1,0000	1331,1	1,6	0,0	
333,15	0,0000	1105,8	-4,1	0,0	
	0,1337	1132,1	2,7	3,2	0,3
	0,2649	1158,9	-1,3	3,3	-2,2
	0,3615	1184,0	-2,7	5,1	-2,2
	0,4268	1205,1	-1,0	8,2	0,0
	0,4650	1218,9	1,1	10,8	2,1
	0,4980	1231,1	2,3	12,3	3,3
	0,5711	1255,0	0,6	10,7	1,3
	0,6740	1296,0	-0,4	8,8	-0,4
	0,7888	1354,9	-0,2	7,0	-0,5
	0,8912	1422,9	-0,7	4,3	-0,4
	1,0000	1520,1	0,2	0,0	

TABLA 4.10.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T)$ para el ajuste de κ_T según la ecuación 4.3.

T/K	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	$\sigma(\kappa_T)$
Ciclohexano (1) + n-Hexano (2)						
298,15	1572,3	-580,4	28,7	-	-	2,6
308,15	1843,7	-662,1	37,4	-	-	1,8
318,15	2034,7	-774,0	69,8	-	-	2,7
333,15	2384,1	-987,3	122,1	-	-	2,8
Ciclohexano (1) + n-Heptano (2)						
298,15	1439,9	-288,4	48,0	-80,5	-	1,9
308,15	1569,5	-340,1	102,7	-113,6	-	2,6
318,15	1712,4	-327,7	-14,9	-38,6	-	2,2
333,15	1961,8	-335,2	-127,4	21,3	-	1,9
Ciclohexano (1) + n-Octano (2)						
298,15	1280,5	-150,8	64,6	-73,3	-	2,4
308,15	1387,0	-158,8	69,5	-77,8	-	2,2
318,15	1503,9	-186,1	144,0	-130,0	-	2,7
333,15	1706,1	-214,7	190,1	-162,1	-	2,2
Ciclohexano (1) + n-Nonano (2)						
298,15	1177,2	-9,5	-12,1	-35,3	-	2,1
308,15	1268,6	18,6	-73,6	6,4	-	2,5
318,15	1366,4	6,7	5,9	-47,9	-	1,8
333,15	1533,4	21,8	-11,7	-24,0	-	2,2
Ciclohexano (1) + n-Decano (2)						
298,15	1095,0	42,8	-18,1	-	-	0,9
308,15	1177,1	42,0	-	-	-	1,9
318,15	1265,7	49,6	14,3	-	-	1,8
333,15	1411,3	76,8	31,1	-	-	1,7
Ciclohexano (1) + n-Dodecano (2)						
298,15	987,5	61,8	68,4	-	-	2,1
308,15	1053,5	60,9	102,8	-	-	1,8
318,15	1126,7	131,7	-42,1	114,7	-	1,1
333,15	1250,2	179,8	-70,7	160,1	-	1,3
Ciclohexano (1) + n-Tridecano (2)						
298,15	943,7	116,5	-58,6	117,5	-	1,4
308,15	1010,6	131,6	-40,1	116,3	-	1,6
318,15	1081,7	148,6	-56,9	157,2	-	1,3
333,15	1191,5	208,9	-97,8	216,5	-	2,2
Ciclohexano (1) + n-Tetradecano (2)						
298,15	912,2	124,8	-57,8	139,5	-	1,7
308,15	972,2	138,1	-51,4	159,4	-	1,8
318,15	1037,3	184,9	-118,6	226,1	-	2,3
333,15	1144,7	219,9	-120,8	275,0	-	2,0
Ciclohexano (1) + n-Pentadecano (2)						
298,15	887,5	144,7	-114,6	201,4	-	1,2
308,15	940,2	169,7	-119,2	226,9	-	2,3
318,15	1007,1	187,0	-121,5	256,9	-	2,5
333,15	1106,2	125,6	418,8	-579,5	448,6	1,4



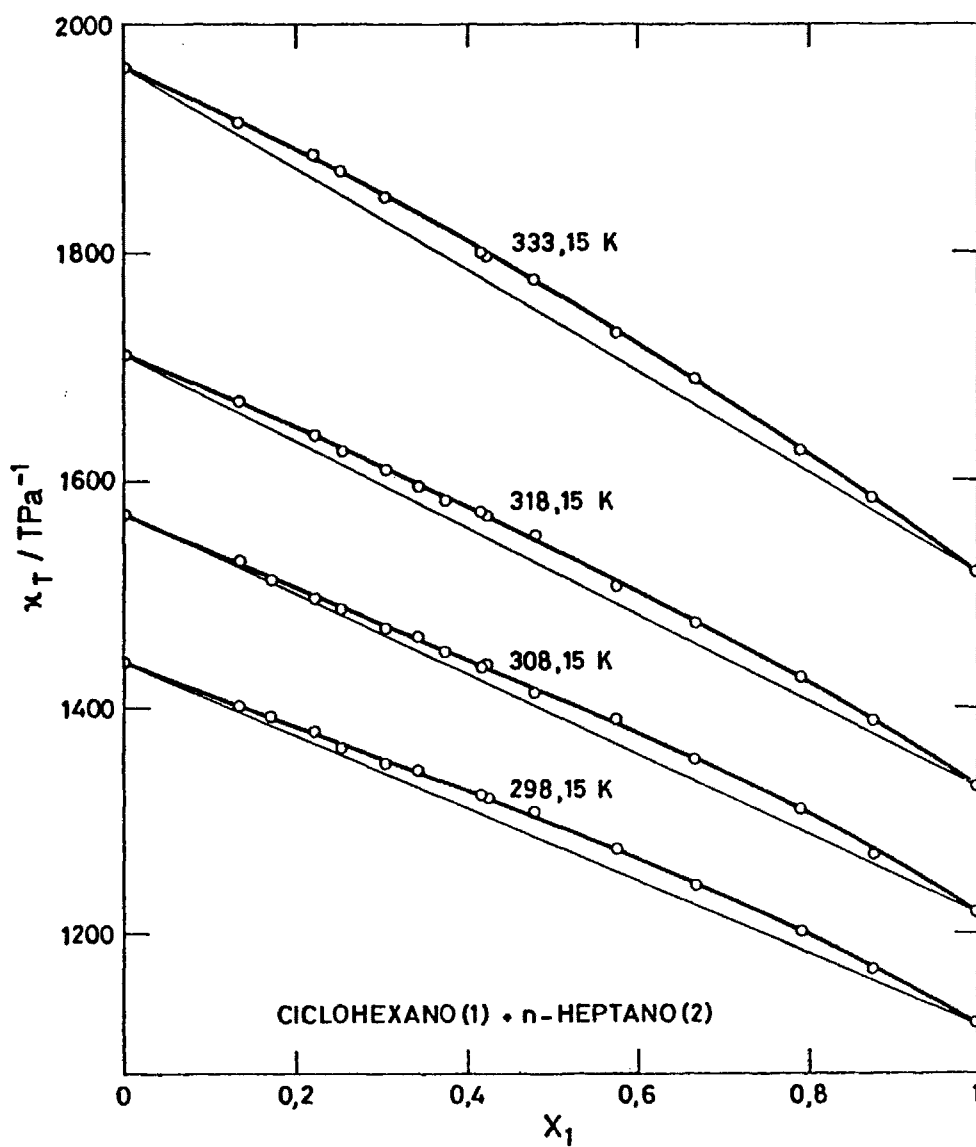


FIG. 4.2

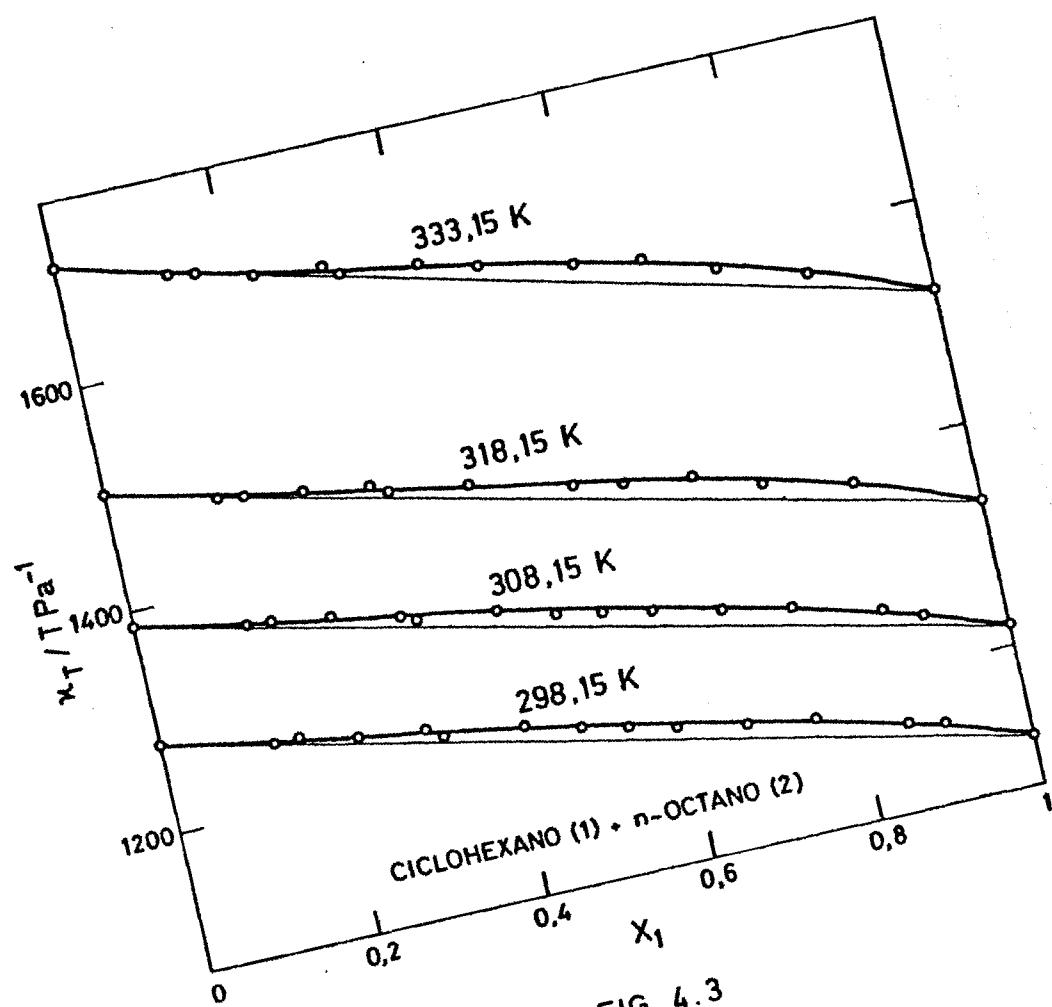
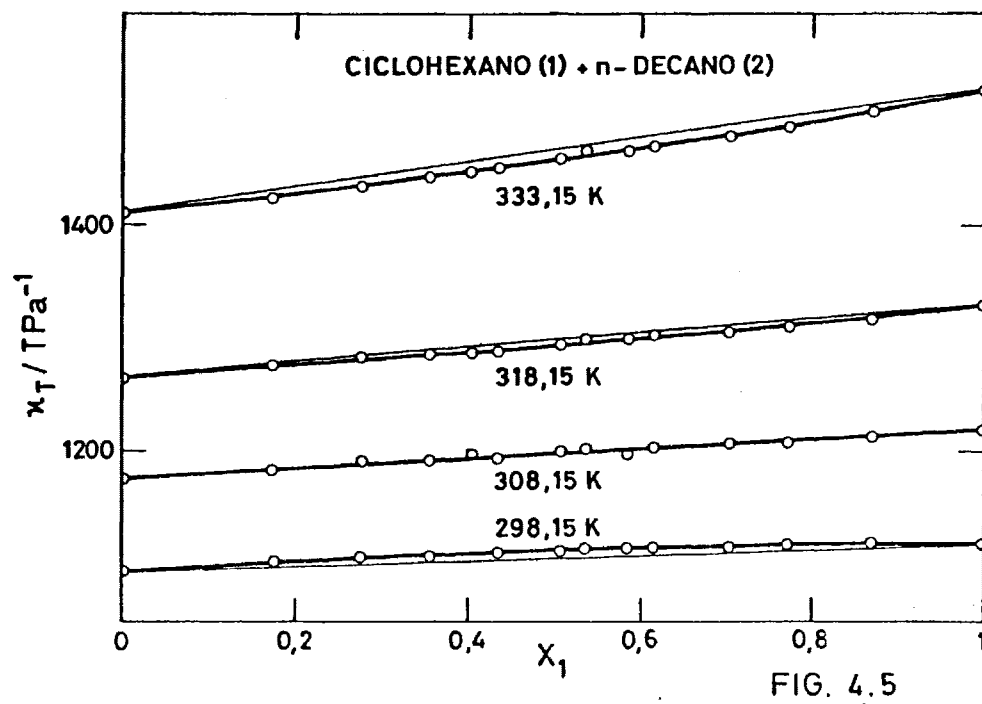
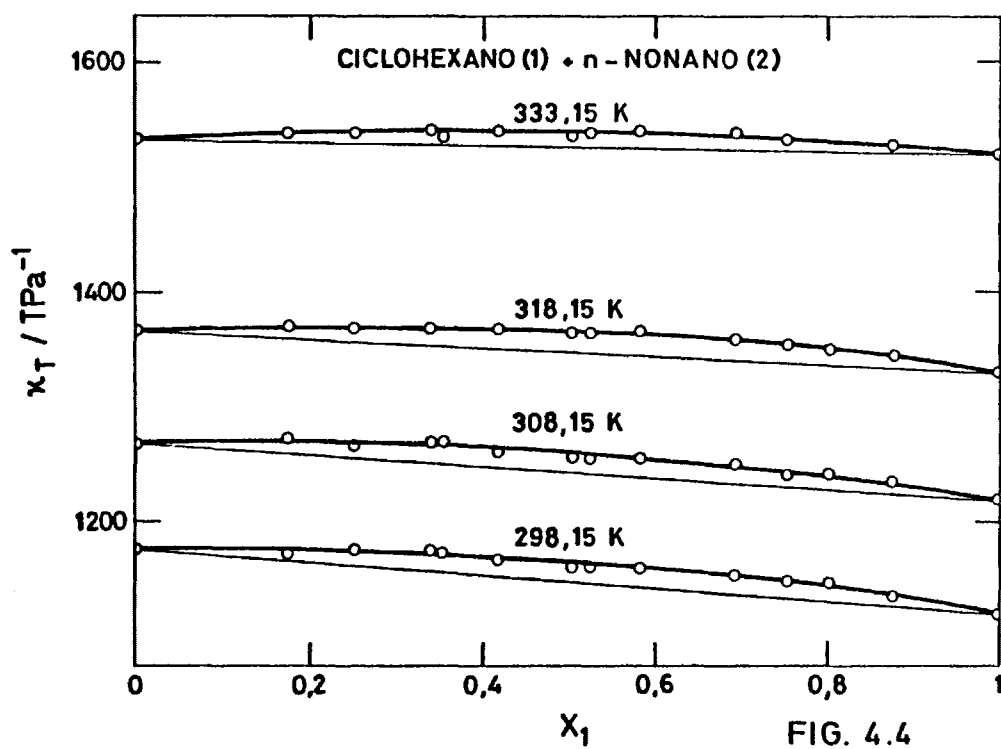


FIG. 4.3



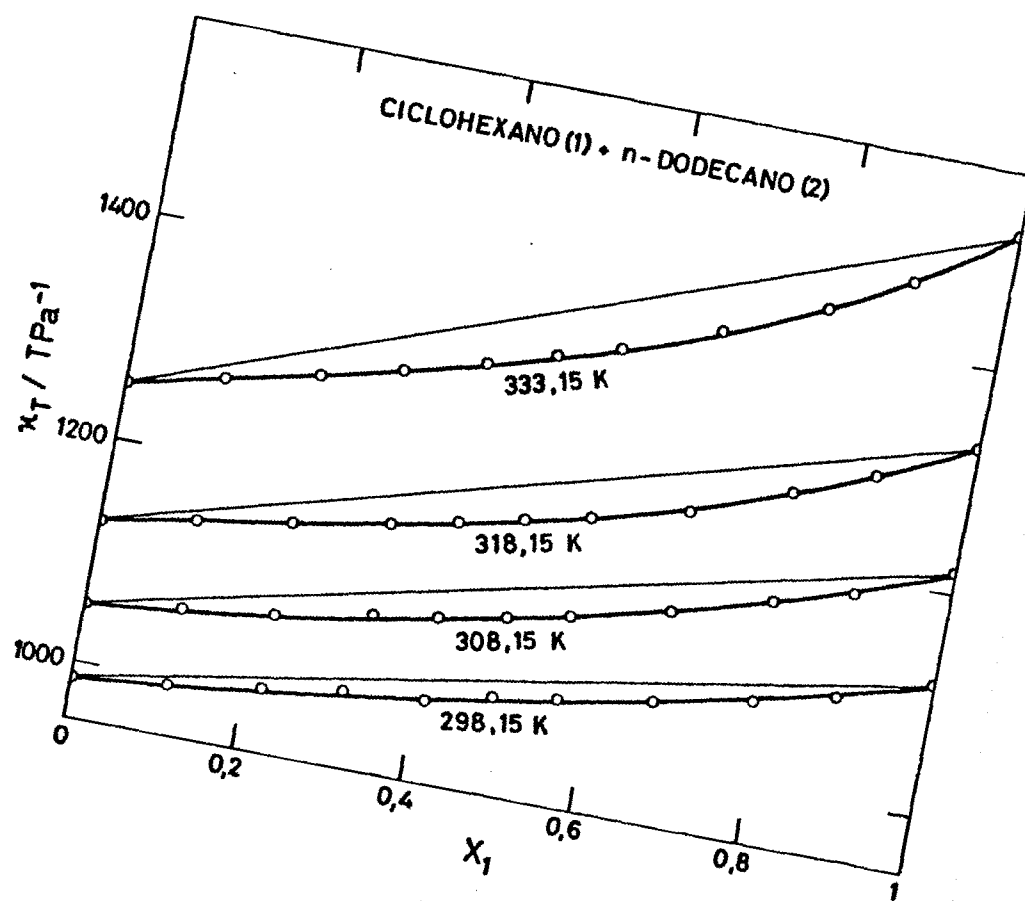


FIG. 4.6

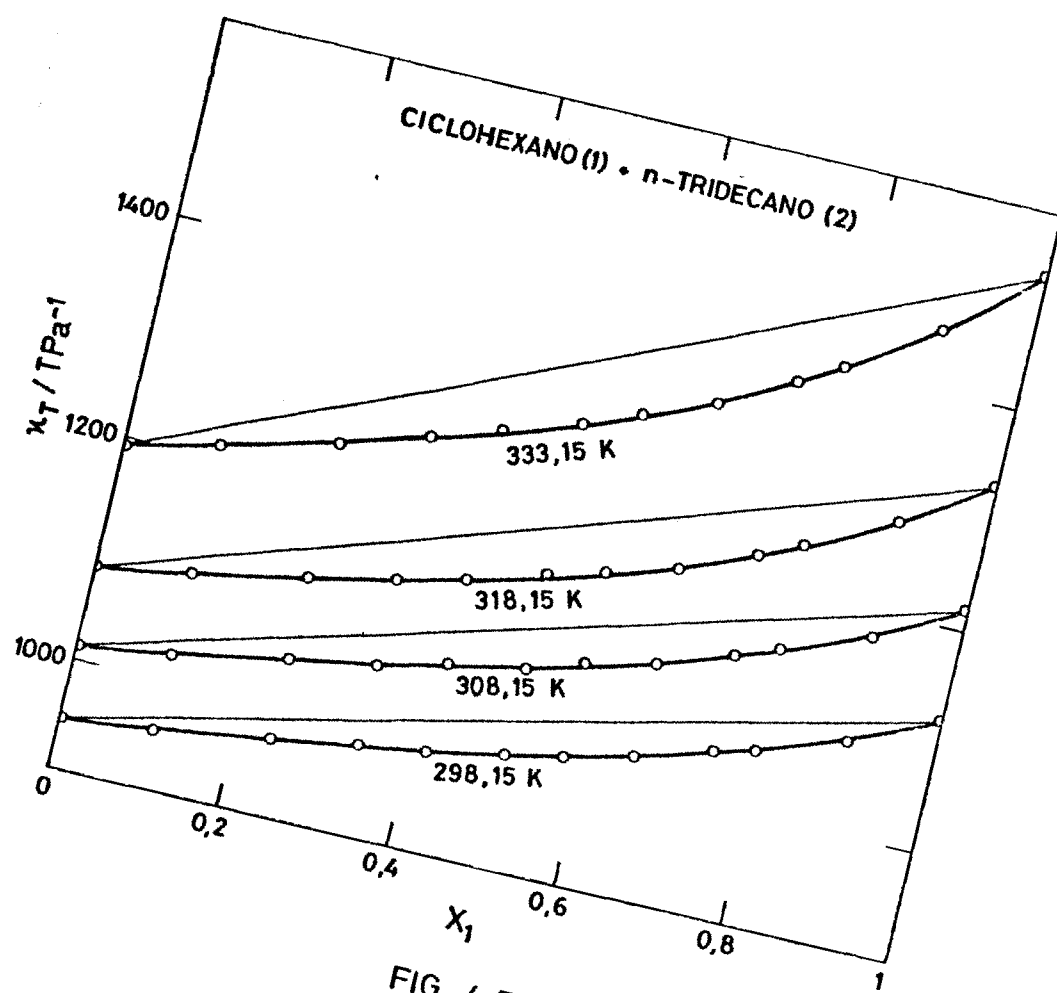


FIG. 4.7

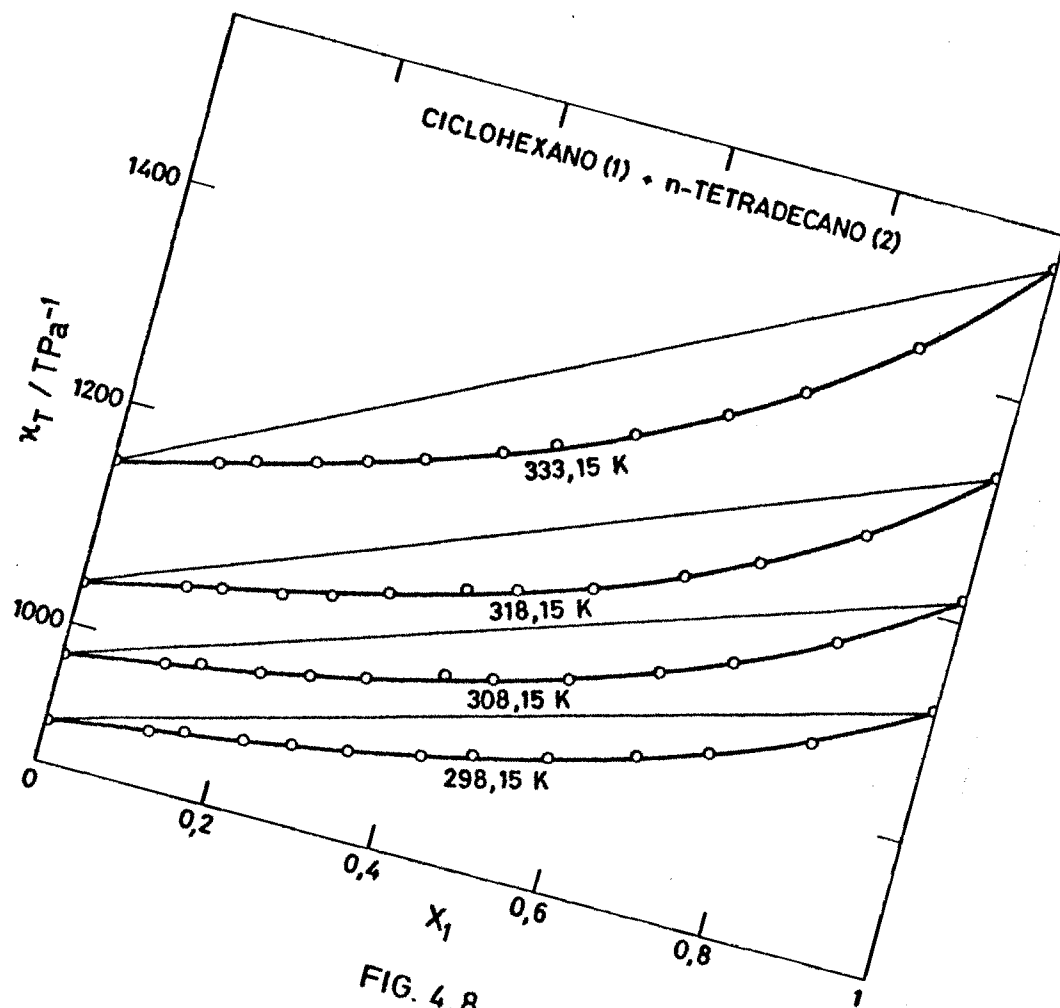


FIG. 4.8

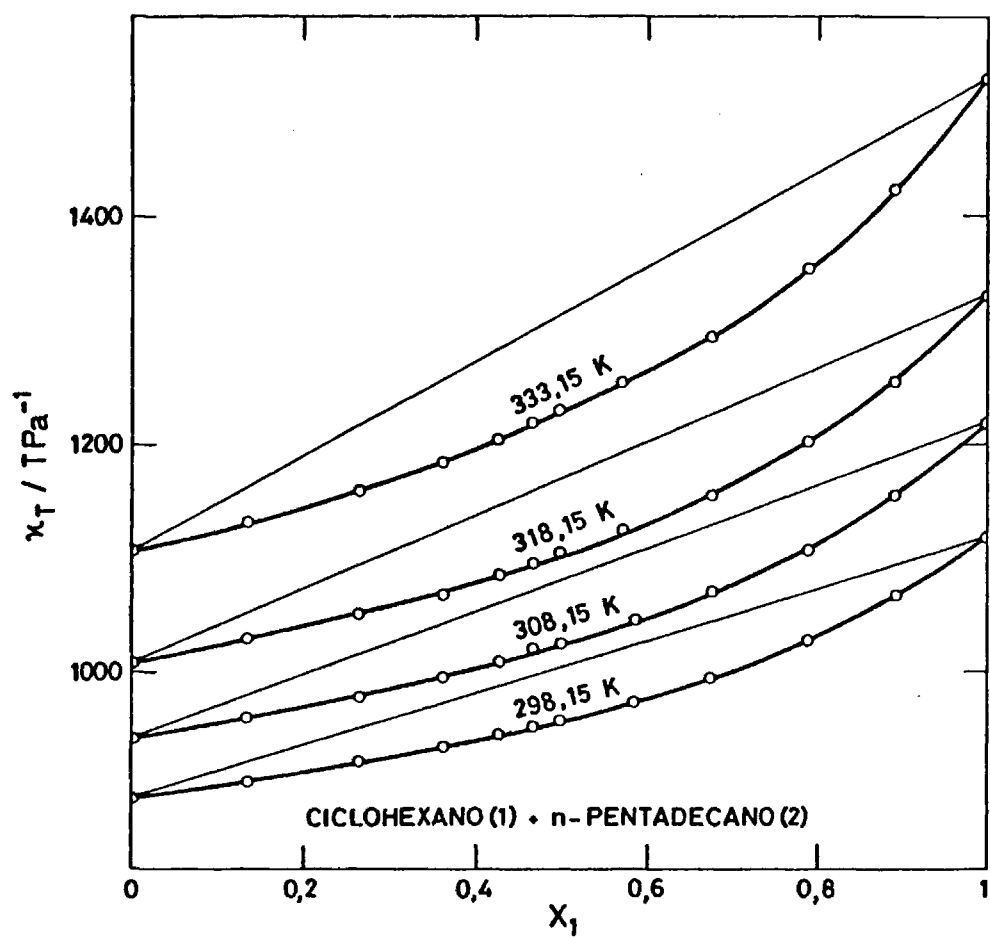


FIG. 4.9

4.3.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION

Los valores de $(\partial V/\partial p)_T$ a 298,15 , 308,15 , 318,15 y 333,15 K han sido calculados para todos los sistemas citados en el Apartado 4.2. Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 4.11 a 4.19, donde la primera columna se refiere a la fracción molar y la segunda a los resultados experimentales de $(\partial V/\partial p)_T$. Analogamente a la compresibilidad, los valores de $(\partial V/\partial p)_T$ dados para las sustancias puras son los valores medios obtenidos de las Tablas 3.5 y 3.8.

Las medidas experimentales de $(\partial V/\partial p)_T$ se han ajustado a polinomios del tipo 4.3 dando doble peso a las sustancias puras. En la Tabla 4.20 se dan los coeficientes del ajuste así como su desviación standard. La tercera columna de las Tablas 4.11 a 4.19 corresponde a las diferencias entre los valores experimentales de $(\partial V/\partial p)_T$ y los calculados con la ecuación de ajuste. Se puede observar que analogamente a la compresibilidad todas las medidas están dentro del error experimental permitido.

En las Figuras 4.10 a 4.18 se han representado los valores experimentales de $(\partial V/\partial p)_T$ frente a la fracción molar del ciclohexano. La línea de trazo continuo es la obtenida con la ecuación de ajuste. En dichas figuras se observa que $(\partial V/\partial p)_T$ crece en valor absoluto con la temperatura para todos los sistemas medidos.

Para los sistemas ciclohexano + *n*-hexano y + *n*-heptano $(\partial V/\partial p)$ de la mezcla, es menor en valor absoluto que el de la mezcla ideal de igual composición representada por la línea recta que une $(\partial V/\partial p)_T$ de los compuestos puros. El sistema ciclohexano + *n*-octano es ideal mientras que para los restantes sistemas $(\partial V/\partial p)_T$ de la mezcla, en valor absoluto, es ligeramente mayor que para la mezcla ideal.

TABLA 4.11 .- Ciclohexano (1) + n-Hexano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-220,02	0,12	0,00	
	0,1818	-200,34	-0,55	1,82	-0,43
	0,2397	-193,96	-0,93	2,50	-0,25
	0,2935	-187,76	0,16	3,42	0,31
	0,3767	-178,98	0,38	4,03	0,53
	0,4630	-170,30	0,44	4,23	0,55
	0,5006	-166,88	0,17	3,96	0,27
	0,5803	-159,03	0,35	3,97	0,41
	0,6181	-156,27	-0,46	3,01	-0,43
	0,6819	-150,39	-0,51	2,63	-0,52
	0,7922	-139,84	0,03	2,34	-0,02
	0,8613	-133,71	0,05	1,68	-0,02
	1,0000	-121,76	0,04	0,00	
308,15	0,0000	-245,96	0,01	0,00	
	0,1818	-223,00	-0,26	2,65	-0,22
	0,2397	-215,45	0,19	3,72	0,23
	0,2935	-208,93	0,25	4,23	0,28
	0,3767	-199,60	-0,18	4,27	-0,16
	0,4630	-189,34	0,23	4,87	0,23
	0,5006	-185,69	-0,31	4,33	-0,32
	0,5803	-176,49	0,16	4,62	0,13
	0,6181	-172,64	-0,06	4,23	-0,09
	0,6819	-166,10	-0,25	3,65	-0,29
	0,7922	-154,28	0,24	3,14	0,19
	0,8613	-147,58	0,03	2,12	0,00
	1,0000	-134,19	-0,03	0,00	

TABLA 4.11 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-275,19	0,06	0,00	
	0,1818	-249,25	-0,63	2,90	-0,58
	0,2397	-240,21	0,24	4,59	0,31
	0,2935	-232,55	0,46	5,43	0,53
	0,3767	-222,04	-0,27	5,40	-0,19
	0,4630	-210,36	0,09	6,13	0,17
	0,5006	-205,91	-0,27	5,82	-0,19
	0,5803	-195,33	0,34	6,30	0,40
	0,6181	-190,64	0,40	6,19	0,45
	0,6819	-183,87	-0,47	4,87	-0,43
	0,7922	-170,71	-0,02	4,05	-0,01
	0,8613	-163,15	-0,10	2,85	-0,11
	1,0000	-148,41	0,04	0,00	
333,15	0,0000	-330,25	-0,04	0,00	
	0,1818	-296,49	-0,46	5,14	-0,37
	0,2266	-287,53	0,49	7,05	0,57
	0,2935	-275,98	0,37	8,06	0,41
	0,3767	-261,86	0,44	9,08	0,43
	0,4630	-248,63	-0,34	8,72	-0,42
	0,5006	-242,80	-0,44	8,63	-0,55
	0,5803	-230,57	-0,45	8,32	-0,61
	0,6181	-224,65	-0,20	8,27	-0,37
	0,6819	-214,87	0,28	8,02	0,09
	0,7922	-199,37	0,31	6,15	0,15
	0,8613	-190,04	0,35	4,60	0,25
	1,0000	-172,80	-0,14	0,00	

TABLA 4.12 .- Ciclohexano (1) + *n*-Heptano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-212,29	-0,32	0,00	
	0,1345	-199,41	0,22	0,70	0,12
	0,1699	-196,32	0,07	0,59	-0,08
	0,2209	-191,72	0,02	0,57	-0,18
	0,2525	-188,13	0,73	1,30	0,51
	0,3043	-183,53	0,62	1,20	0,40
	0,3421	-180,74	-0,09	0,59	-0,20
	0,4169	-174,11	-0,15	0,44	-0,28
	0,4222	-173,53	-0,06	0,54	-0,18
	0,4780	-168,94	-0,51	0,07	-0,56
	0,5745	-160,05	-0,28	0,24	-0,21
	0,6665	-151,58	-0,06	0,38	0,11
	0,7903	-140,79	-0,31	-0,04	-0,09
	0,8757	-132,83	0,06	0,18	0,21
	1,0000	-121,76	0,15	0,00	
308,15	0,0000	-234,24	-0,35	0,00	
	0,1345	-220,42	-0,36	0,36	-0,47
	0,1699	-216,01	-0,43	1,23	0,27
	0,2209	-210,76	0,49	1,37	0,28
	0,2525	-207,58	0,47	1,40	0,26
	0,3043	-202,38	0,43	1,41	0,24
	0,3421	-199,19	-0,18	0,83	-0,33
	0,3732	-195,48	0,40	1,42	0,28
	0,4169	-191,29	0,21	1,24	0,16
	0,4222	-191,43	-0,47	0,56	-0,51
	0,4780	-184,86	0,53	1,55	0,58
	0,5745	-176,67	-0,85	0,09	0,64
	0,6665	-167,16	-0,38	0,40	-0,06
	0,7903	-155,40	-0,72	-0,24	-0,39
	0,8757	-146,33	0,09	0,29	0,28
	1,0000	-134,19	0,31	0,00	

TABLA 4.12 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-258,91	-0,02	0,00	
	0,1345	-243,79	-0,22	0,25	-0,24
	0,2209	-234,05	-0,24	0,44	-0,26
	0,2525	-229,84	0,42	1,16	0,41
	0,3043	-224,37	0,08	0,91	0,08
	0,3421	-219,90	0,33	1,21	0,35
	0,3732	-216,31	0,45	1,36	0,48
	0,4169	-212,24	-0,33	0,61	-0,29
	0,4222	-211,48	-0,17	0,77	-0,13
	0,4780	-205,63	-0,50	0,46	-0,43
	0,5745	-194,09	0,42	1,34	0,52
	0,6665	-184,44	0,00	0,82	0,12
	0,7903	-171,38	-0,38	0,20	-0,28
	0,8757	-161,85	-0,05	0,30	0,00
	1,0000	-148,41	0,11	0,00	
333,15	0,0000	-302,72	0,20	0,00	
	0,1345	-284,97	0,09	0,28	0,16
	0,2209	-274,28	-0,65	-0,27	-0,50
	0,2525	-269,88	-0,41	0,03	-0,25
	0,3043	-262,75	-0,09	0,44	0,06
	0,4169	-247,65	0,26	0,91	0,36
	0,4222	-246,94	0,27	0,93	0,37
	0,4780	-240,16	-0,24	0,46	-0,18
	0,5745	-226,95	0,42	1,12	0,40
	0,6665	-215,53	-0,06	0,60	-0,15
	0,7903	-199,21	0,30	0,83	0,18
	0,8757	-188,66	-0,11	0,28	-0,19
	1,0000	-172,80	-0,10	0,00	

TABLA 4.13 .- Ciclohexano (1) + *n*-Octano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹
		Exp.	Dif.	Exp.
298,15	0,0000	-209,34	-0,36	0,00
	0,1280	-197,36	0,49	0,77
	0,1586	-195,44	-0,26	0,01
	0,2265	-188,91	0,36	0,60
	0,3049	-182,69	-0,24	-0,05
	0,3224	-180,23	0,71	0,88
	0,4145	-173,14	-0,23	-0,10
	0,4828	-166,93	0,05	0,13
	0,5356	-162,15	0,23	0,28
	0,5918	-157,22	0,26	0,29
	0,6722	-150,46	0,04	0,02
	0,7522	-144,13	-0,59	-0,66
	0,8558	-134,42	0,10	-0,03
	0,8981	-131,47	-0,63	-0,79
	1,0000	-121,76	0,21	0,00
308,15	0,0000	-229,34	-0,35	0,00
	0,1280	-216,47	0,42	0,69
	0,1586	-214,23	-0,22	0,03
	0,2265	-207,71	-0,13	0,08
	0,3049	-200,03	0,14	0,30
	0,3224	-197,86	0,83	0,98
	0,4145	-190,02	-0,22	-0,12
	0,4828	-182,99	0,36	0,42
	0,5356	-178,11	0,24	0,27
	0,5918	-172,93	0,11	0,10
	0,6722	-165,48	-0,04	-0,09
	0,7522	-158,49	-0,62	-0,72
	0,8558	-148,61	-0,53	-0,70
	0,8981	-144,23	-0,15	-0,34
	1,0000	-134,19	0,25	0,00

TABLA 4.13 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$
		Exp.	Dif.	Exp.
318,15	0,0000	-251,82	-0,68	0,00
	0,1280	-237,33	0,71	1,25
	0,1586	-234,38	0,54	1,04
	0,2265	-227,67	0,30	0,72
	0,3049	-220,10	-0,15	0,20
	0,3224	-217,51	0,65	0,97
	0,4145	-208,66	0,07	0,29
	0,5356	-196,03	0,32	0,41
	0,5918	-190,59	0,09	0,03
	0,6722	-183,38	-1,00	-1,07
	0,7522	-174,29	-0,10	-0,26
	0,8558	-164,45	-0,86	-1,13
	1,0000	-148,41	0,43	0,00
333,15	0,0000	-291,04	-0,97	0,00
	0,1280	-274,43	0,67	1,47
	0,1586	-271,02	0,51	1,27
	0,2265	-262,57	1,02	1,69
	0,3049	-254,27	0,15	0,72
	0,3224	-251,31	1,06	1,61
	0,4145	-241,74	-0,14	0,29
	0,4828	-233,54	0,08	0,42
	0,5918	-221,30	-0,43	-0,24
	0,6722	-212,57	-1,10	-1,01
	0,7522	-202,41	-0,30	-0,31
	0,8558	-190,27	-0,27	-0,42
	1,0000	-172,80	0,34	0,00

TABLA 4.14 .- Ciclohexano (1) + *n*-Nonano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-211,36	-0,05	0,00	
	0,1737	-196,37	0,46	-0,57	-0,34
	0,2517	-190,34	-0,16	-1,53	-0,29
	0,3396	-183,13	-0,54	-2,19	-0,63
	0,3531	-181,72	-0,31	-2,00	-0,40
	0,4176	-175,56	-0,19	-1,61	0,15
	0,5037	-167,56	0,54	-1,33	0,57
	0,5250	-165,83	0,37	-1,50	0,41
	0,5811	-161,26	-0,12	-1,96	-0,04
	0,6937	-150,87	-0,04	-1,67	0,11
	0,7532	-145,31	-0,01	-1,44	0,16
	0,8028	-141,16	-0,48	-1,73	-0,34
	0,8751	-133,93	-0,08	-0,98	0,01
	1,0000	-121,76	0,12	0,00	
308,15	0,0000	-230,19	0,23	0,00	
	0,1737	-215,36	-0,49	-1,85	-0,07
	0,2517	-207,43	-0,29	-1,41	0,72
	0,3396	-200,17	-0,63	-2,59	-0,32
	0,3531	-198,96	-0,69	-2,67	-0,41
	0,4176	-191,84	0,32	-1,75	0,44
	0,5037	-183,53	0,38	-1,69	0,26
	0,5250	-181,45	0,40	-1,66	0,21
	0,5811	-176,47	-0,10	-2,06	-0,43
	0,6937	-165,50	-0,28	-1,91	-0,81
	0,7532	-158,98	0,26	-1,10	-0,29
	0,8028	-154,67	-0,46	-1,55	-0,97
	0,8751	-145,43	0,14	0,74	1,03
	1,0000	-134,19	-0,41	0,00	

TABLA 4.14 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-250,84	-0,05	0,00	
	0,1737	-234,68	-0,29	-1,63	-0,34
	0,2517	-226,75	0,09	-1,67	0,05
	0,3396	-218,18	0,02	-2,12	0,00
	0,3531	-216,03	0,82	-1,35	0,80
	0,4176	-210,54	-0,14	-2,47	-0,13
	0,5037	-201,52	0,14	-2,26	0,19
	0,5250	-199,40	0,08	-2,32	0,13
	0,5811	-194,22	-0,54	-2,90	-0,46
	0,6937	-182,01	-0,14	-2,22	-0,04
	0,7532	-175,62	-0,08	-1,93	0,01
	0,8028	-170,21	-0,01	-1,60	0,07
	0,8751	-162,43	-0,10	-1,23	-0,06
	1,0000	-148,41	0,12	0,00	
333,15	0,0000	-286,51	-0,02	0,00	
	0,1737	-268,25	-0,25	-1,50	-0,24
	0,2517	-259,46	-0,08	-1,57	0,08
	0,3396	-250,05	-0,18	-2,15	-0,17
	0,3531	-247,73	0,63	-1,38	0,64
	0,4176	-241,26	-0,10	-2,24	-0,08
	0,5037	-230,94	0,51	-1,70	0,53
	0,5250	-228,97	0,05	-2,15	0,08
	0,5811	-223,13	-0,54	-2,70	-0,51
	0,6937	-209,99	-0,47	-2,36	-0,44
	0,7532	-202,40	0,13	-1,54	0,15
	0,8751	-187,95	0,05	-0,95	0,05
	1,0000	-172,80	0,05	0,00	

TABLA 4.15 .- Ciclohexano (1) + *n*-Decano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-214,51	-0,05	0,00	
	0,1732	-199,45	-0,09	-1,01	-0,16
	0,2769	-189,75	0,38	-0,92	0,31
	0,3545	-183,04	0,09	-1,41	0,04
	0,4350	-175,86	-0,07	-1,70	-0,10
	0,5070	-168,92	0,22	-1,44	0,22
	0,5360	-166,85	-0,41	-2,06	-0,39
	0,5852	-161,97	-0,11	-1,73	-0,08
	0,6162	-158,96	-0,02	-1,60	0,02
	0,7044	-150,51	0,06	-1,34	0,13
	0,7722	-144,00	0,09	-1,11	0,16
	0,8691	-134,84	-0,14	0,93	-0,10
	1,0000	-121,76	0,05	0,00	
308,15	0,0000	-232,82	-0,03	0,00	
	0,1732	-216,43	0,24	-0,70	0,20
	0,2769	-206,98	-0,15	-1,46	-0,20
	0,3545	-199,09	0,27	-1,24	0,22
	0,4042	-195,17	-0,63	-2,21	-0,67
	0,4350	-191,23	0,31	-1,32	0,27
	0,5070	-184,74	-0,27	-1,92	-0,30
	0,5360	-181,74	-0,15	-1,80	-0,17
	0,5852	-176,13	0,58	-1,03	0,57
	0,6162	-173,72	-0,11	-1,68	-0,12
	0,7044	-164,80	-0,08	-1,46	-0,07
	0,7722	-157,68	0,14	-1,02	0,17
	0,8691	-147,92	-0,07	-0,81	-0,04
	1,0000	-134,19	-0,01	0,00	

TABLA 4.15 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-253,01	0,05	0,00	
	0,1732	-235,96	-0,16	-1,07	-0,04
	0,2769	-225,44	-0,14	-1,39	-0,02
	0,3545	-217,37	-0,03	-1,45	0,05
	0,4042	-212,05	0,16	-1,32	0,22
	0,4350	-208,65	0,36	-1,14	0,40
	0,5070	-201,38	0,12	-1,40	0,10
	0,5360	-199,01	-0,55	-2,07	-0,59
	0,5852	-193,23	-0,04	-1,43	-0,03
	0,6162	-190,16	-0,17	-1,60	-0,26
	0,7044	-180,45	0,12	-1,12	-0,01
	0,7722	-173,14	0,13	-0,90	0,00
	0,8691	-162,55	0,19	-0,44	0,10
	1,0000	-148,41	-0,08	0,00	
333,15	0,0000	-287,12	-0,15	0,00	
	0,1732	-267,88	0,42	-0,57	0,28
	0,2769	-256,75	0,17	-1,28	-0,01
	0,3545	-248,18	0,08	-1,59	-0,08
	0,4042	-242,62	0,08	-1,71	-0,07
	0,4350	-239,19	0,02	-1,80	-0,10
	0,5070	-231,13	-0,10	-1,97	-0,17
	0,5360	-228,41	-0,71	-2,57	-0,75
	0,5852	-221,85	0,20	-1,63	0,19
	0,6162	-218,46	0,01	-1,78	0,02
	0,7044	-208,22	-0,05	-1,64	0,03
	0,7722	-200,00	-0,19	-1,16	0,29
	0,8691	-188,73	-0,07	-0,96	0,02
	1,0000	-172,90	0,04	0,00	

TABLA 4.16 .- Ciclohexano (1) + *n*-Dodecano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-225,58	-0,13	0,00	
	0,1132	-214,03	0,36	-0,20	0,27
	0,2224	-203,46	0,08	-0,97	-0,10
	0,3175	-194,28	-0,30	-1,66	-0,51
	0,4122	-183,84	0,49	-1,05	0,31
	0,4875	-176,75	-0,19	-1,79	-0,32
	0,5638	-168,88	-0,24	-1,83	-0,33
	0,6757	-156,92	-0,06	-1,48	-0,08
	0,7909	-144,49	0,06	-1,02	0,10
	0,8853	-134,24	0,08	-0,58	0,14
	1,0000	-121,76	-0,01	0,00	
308,15	0,0000	-242,87	-0,09	0,00	
	0,1132	-231,03	-0,02	-0,46	-0,09
	0,2224	-219,19	0,32	-0,50	0,21
	0,3357	-207,49	-0,01	-1,11	-0,10
	0,4122	-199,34	-0,05	-1,26	-0,09
	0,4875	-190,93	0,22	-1,05	0,23
	0,5638	-182,75	0,11	-1,15	0,18
	0,6757	-170,84	-0,25	-1,40	-0,12
	0,7909	-158,21	-0,39	-1,30	-0,25
	0,8853	-147,24	0,02	-0,59	0,09
	1,0000	-134,19	0,13	0,00	

TABLA 4.16 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-262,64	0,09	0,00	
	0,1132	-250,65	-0,33	-0,94	-0,28
	0,2224	-238,14	0,08	-0,91	0,20
	0,3357	-225,35	0,19	-1,06	0,34
	0,4122	-217,04	-0,14	-1,48	0,14
	0,4875	-208,52	-0,19	-1,57	-0,05
	0,5638	-199,53	0,07	-1,29	0,18
	0,6757	-186,27	0,40	-0,81	0,46
	0,7909	-173,39	-0,18	-1,10	-0,16
	0,8853	-162,23	-0,15	-0,72	-0,16
	1,0000	-148,41	0,04	0,00	
333,15	0,0000	-295,90	0,07	0,00	
	0,1132	-282,93	-0,24	-0,96	-0,14
	0,2224	-269,51	-0,19	-1,00	0,33
	0,3175	-258,28	0,00	-1,46	0,13
	0,4122	-247,02	-0,24	-1,86	-0,18
	0,4875	-237,64	-0,11	-1,76	-0,10
	0,5638	-227,97	0,15	-1,46	0,09
	0,6757	-214,13	0,02	-1,40	-0,11
	0,7909	-199,43	0,15	-0,89	0,00
	0,8853	-197,41	0,11	-0,50	0,02
	1,0000	-172,80	-0,09	0,00	

TABLA 4.17 .- Ciclohexano (1) + π -Tridecano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-231,32	-0,07	0,00	
	0,1095	-219,44	0,36	-0,12	0,28
	0,2418	-205,97	-0,18	-1,15	-0,34
	0,3403	-195,35	-0,12	-1,31	-0,27
	0,4200	-186,56	0,05	-1,25	-0,09
	0,5108	-176,99	-0,30	-1,64	-0,39
	0,5756	-169,31	0,26	-1,05	0,20
	0,6574	-160,36	0,15	-1,07	0,12
	0,7450	-150,94	-0,22	-1,24	-0,20
	0,7934	-145,08	0,19	-0,68	0,23
	0,8951	-133,76	-0,19	-0,51	0,03
	1,0000	-121,76	-0,03	0,00	
308,15	0,0000	-250,05	-0,12	0,00	
	0,1095	-237,52	0,44	-0,16	0,31
	0,2418	-223,55	-0,28	-1,52	-0,53
	0,3403	-211,88	0,29	-1,25	0,06
	0,4200	-203,40	-0,31	-2,01	-0,49
	0,5108	-192,36	0,27	-1,49	0,17
	0,5756	-185,39	-0,30	-2,03	0,32
	0,6574	-175,17	0,32	-1,29	0,37
	0,7450	-165,11	-0,01	-1,38	0,10
	0,7934	-159,60	-0,28	-1,47	-0,16
	0,8951	-147,06	-0,01	-0,72	0,08
	1,0000	-134,19	0,05	0,00	

TABLA 4.17 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-270,15	-0,05	0,00	
	0,1095	-257,21	0,08	-0,37	0,01
	0,2418	-241,53	0,10	-0,80	-0,01
	0,3403	-229,87	-0,03	-1,14	-0,11
	0,4200	-220,11	0,14	-1,08	0,09
	0,5108	-209,63	-0,41	-1,66	-0,40
	0,5756	-201,29	0,04	-1,20	0,08
	0,6574	-190,97	0,30	0,85	0,38
	0,7450	-180,40	0,04	-0,94	0,14
	0,7934	-174,54	-0,12	-0,98	-0,02
	0,8951	-161,86	-0,16	-0,67	-0,10
	1,0000	-148,41	0,06	0,00	
333,15	0,0000	-302,08	-0,07	0,00	
	0,1095	-288,44	-0,15	-0,51	0,09
	0,2418	-271,54	0,57	-0,72	0,44
	0,3403	-260,05	-0,36	-1,96	-0,50
	0,4200	-250,06	-0,53	-2,27	-0,66
	0,5108	-237,85	-0,02	-1,81	-0,12
	0,5756	-229,57	-0,15	-1,90	-0,22
	0,6574	-218,34	0,35	-1,26	0,32
	0,7450	-206,77	0,35	-1,00	0,36
	0,7943	-200,66	0,00	-1,15	0,03
	0,8951	-187,11	-0,11	-0,75	-0,06
	1,0000	-172,80	-0,05	0,00	



TABLA 4.18 .- Ciclohexano (1) + *n*-Tetradecano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ cm ³ mol ⁻¹ TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-238,50	0,06	0,00	
	0,1193	-225,26	-0,02	-0,69	0,04
	0,1584	-221,25	-0,42	-1,25	-0,34
	0,2269	-213,20	-0,11	-1,19	-0,01
	0,2832	-206,73	-0,05	-1,28	0,04
	0,3484	-198,52	0,68	-0,68	0,76
	0,4345	-188,93	0,32	-1,15	0,36
	0,4912	-182,96	-0,31	-1,80	-0,29
	0,5761	-172,71	-0,01	-1,46	-0,04
	0,6761	-161,19	-0,32	-1,61	-0,39
	0,7570	-151,36	-0,15	-1,24	-0,25
	0,8681	-137,55	0,27	-0,40	0,18
	1,0000	-121,76	-0,01	0,00	
308,15	0,0000	-256,57	-0,01	0,00	
	0,1193	-242,64	-0,09	-0,67	-0,09
	0,1584	-238,41	-0,43	-1,23	-0,49
	0,2269	-229,20	0,57	-0,41	0,58
	0,2832	-222,63	0,42	-0,71	0,44
	0,3484	-215,12	0,09	-1,18	0,13
	0,4345	-205,39	-0,61	-1,99	-0,55
	0,4912	-197,92	-0,06	-1,47	0,01
	0,5761	-187,11	0,35	-1,04	0,43
	0,6761	-175,08	0,00	-1,25	0,08
	0,7570	-165,20	-0,21	-1,28	-0,14
	0,8681	-151,53	-0,11	-0,81	-0,08
	1,0000	-134,19	0,08	0,00	

TABLA 4.18 .- (continuación)

T/K	x_i	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-276,51	0,08	0,00	
	0,1193	-262,07	-0,07	-0,84	0,01
	0,1584	-257,46	-0,29	-1,23	-0,18
	0,2269	-248,36	0,31	-0,91	0,42
	0,2832	-241,32	0,31	-1,07	0,41
	0,3484	-233,65	-0,23	-1,77	-0,18
	0,4345	-223,09	-0,60	-2,24	-0,62
	0,4912	-215,46	-0,21	-1,87	-0,29
	0,5761	-204,01	0,30	-1,30	0,14
	0,6761	-191,11	0,19	-1,21	-0,02
	0,7570	-180,49	0,19	-0,95	-0,03
	0,8681	-165,70	0,25	-0,39	0,12
	1,0000	-148,41	-0,16	0,00	
333,15	0,0000	-309,42	0,12	0,00	
	0,1193	-293,81	0,04	-0,69	0,10
	0,1584	-289,08	-0,40	-1,30	-0,31
	0,2269	-279,62	-0,05	-1,20	0,06
	0,2832	-272,07	-0,03	-1,33	0,09
	0,3484	-263,12	0,14	-1,30	0,24
	0,4345	-251,47	0,12	-1,41	0,17
	0,4912	-244,20	-0,34	-1,89	-0,33
	0,5761	-232,04	0,17	-1,33	0,13
	0,6761	-218,37	0,00	-1,32	-0,10
	0,7570	-206,88	0,20	-0,89	0,09
	0,8681	-191,42	0,04	-0,60	-0,04
	1,0000	-172,80	-0,08	0,00	

TABLA 4.19 .- Ciclohexano (1) + n-Pentadecano (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	-246,64	0,04	0,00	
	0,1337	-230,54	0,06	-0,61	0,06
	0,2649	-214,88	-0,23	-1,33	-0,22
	0,3615	-202,78	0,01	-1,29	0,03
	0,4268	-194,79	-0,10	-1,46	-0,07
	0,4650	-190,13	-0,17	-1,56	-0,15
	0,4980	-185,69	0,16	-1,24	0,18
	0,5861	-174,64	0,16	-1,20	0,17
	0,6740	-163,62	0,06	-1,16	0,07
	0,7888	-148,95	0,10	-0,82	0,11
	0,8912	-135,98	-0,11	-0,63	-0,10
	1,0000	-121,76	-0,02	0,00	
308,15	0,0000	-263,72	-0,05	0,00	
	0,1337	-247,11	0,03	-0,71	0,02
	0,2649	-230,34	0,34	-0,94	0,29
	0,3615	-218,33	0,10	-1,43	0,04
	0,4268	-209,81	0,25	-1,38	0,18
	0,4650	-205,81	-0,66	-2,32	-0,72
	0,4980	-201,11	-0,23	-1,90	-0,29
	0,5861	-189,37	0,05	-1,57	-0,00
	0,6740	-177,80	0,07	-1,39	0,04
	0,7888	-162,40	0,25	-0,85	0,02
	0,8912	-148,94	-0,02	-0,65	-0,01
	1,0000	-134,19	-0,04	0,00	

TABLA 4.19 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-285,07	-0,09	0,00	
	0,1337	-267,37	0,09	-0,57	0,06
	0,2649	-249,92	0,12	-1,05	0,04
	0,3615	-236,51	0,57	-0,84	0,48
	0,4268	-228,09	0,16	-1,35	0,07
	0,4650	-223,27	-0,21	-1,75	-0,29
	0,4980	-219,08	-0,52	-2,06	-0,59
	0,5711	-208,97	-0,42	-1,94	-0,48
	0,6740	-193,99	0,33	-1,03	0,30
	0,7888	-178,32	-0,01	-1,04	-0,01
	0,8912	-163,79	0,09	-0,51	0,10
	1,0000	-148,41	-0,01	0,00	
333,15	0,0000	-317,05	-0,10	0,00	
	0,1337	-298,62	-0,12	-0,86	-0,12
	0,2649	-279,63	0,52	-0,80	0,47
	0,3615	-266,00	0,49	-1,10	0,42
	0,4268	-256,66	0,51	-1,18	0,44
	0,4650	-252,13	-0,43	-2,16	-0,50
	0,4980	-247,81	-0,86	-2,59	-0,92
	0,5711	-236,61	-0,23	-1,94	-0,29
	0,6740	-221,25	0,11	-1,43	0,07
	0,7888	-204,30	0,13	-1,04	0,11
	0,8912	-189,09	0,08	-0,60	0,08
	1,0000	-172,80	-0,00	0,00	

TABLA 4.20.- Coeficiente y desviación standard $\sigma\{(\partial V/\partial p)_T\}$ para el ajuste de $(\partial V/\partial p)_T$ según la ecuación 4.3.

T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$A_3 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
Ciclohexano (1) + n-Hexano (2)					
298,15	-220,14	115,67	-21,08	3,75	0,37
308,15	-245,97	131,97	-23,47	3,32	0,21
318,15	-275,26	150,64	-22,38	-1,46	0,35
333,15	-330,21	195,57	-42,14	4,13	0,39
Ciclohexano (1) + n-Heptano (2)					
298,15	-211,97	91,99	-1,94	-	0,35
308,15	-233,89	103,33	-3,95	-	0,48
318,15	-258,89	114,36	-3,99	-	0,31
333,15	-302,93	133,24	-3,01	-	0,31
Ciclohexano (1) + n-Octano (2)					
298,15	-208,98	87,00	-	-	0,39
308,15	-229,00	94,55	-	-	0,39
318,15	-251,14	102,29	-	-	0,59
333,15	-290,07	116,93	-	-	0,71
Ciclohexano (1) + n-Nonano (2)					
298,15	-211,31	82,08	7,35	-	0,33
308,15	-230,42	87,97	8,67	-	0,57
318,15	-250,80	92,78	9,48	-	0,30
333,15	-286,49	104,87	8,77	-	0,33
Ciclohexano (1) + n-Decano (2)					
298,15	-214,46	86,01	6,63	-	0,19
308,15	-232,79	91,93	6,69	-	0,29
318,15	-253,06	98,57	6,16	-	0,22
333,15	-286,97	106,42	7,71	-	0,26
Ciclohexano (1) + n-Dodecano (2)					
298,15	-225,45	97,01	6,68	-	0,25
308,15	-242,78	103,47	5,00	-	0,21
318,15	-262,73	109,02	5,26	-	0,21
333,15	-295,97	116,63	6,63	-	0,16
Ciclohexano (1) + n-Tridecano (2)					
298,15	-231,25	103,96	5,55	-	0,20
308,15	-249,93	108,51	7,17	-	0,27
318,15	-270,12	116,65	5,00	-	0,18
333,15	-302,02	121,87	7,39	-	0,31
Ciclohexano (1) + n-Tetradecano (2)					
298,15	-238,56	110,95	5,85	-	0,30
308,15	-256,56	116,79	5,50	-	0,33
318,15	-276,60	121,57	6,78	-	0,29
333,15	-309,54	130,70	6,11	-	0,19
Ciclohexano (1) + n-Pentadecano (2)					
298,15	-246,67	119,38	5,54	-	0,12
308,15	-263,66	122,65	6,86	-	0,26
318,15	-284,98	130,20	6,38	-	0,30
333,15	-316,95	137,00	7,15	-	0,41

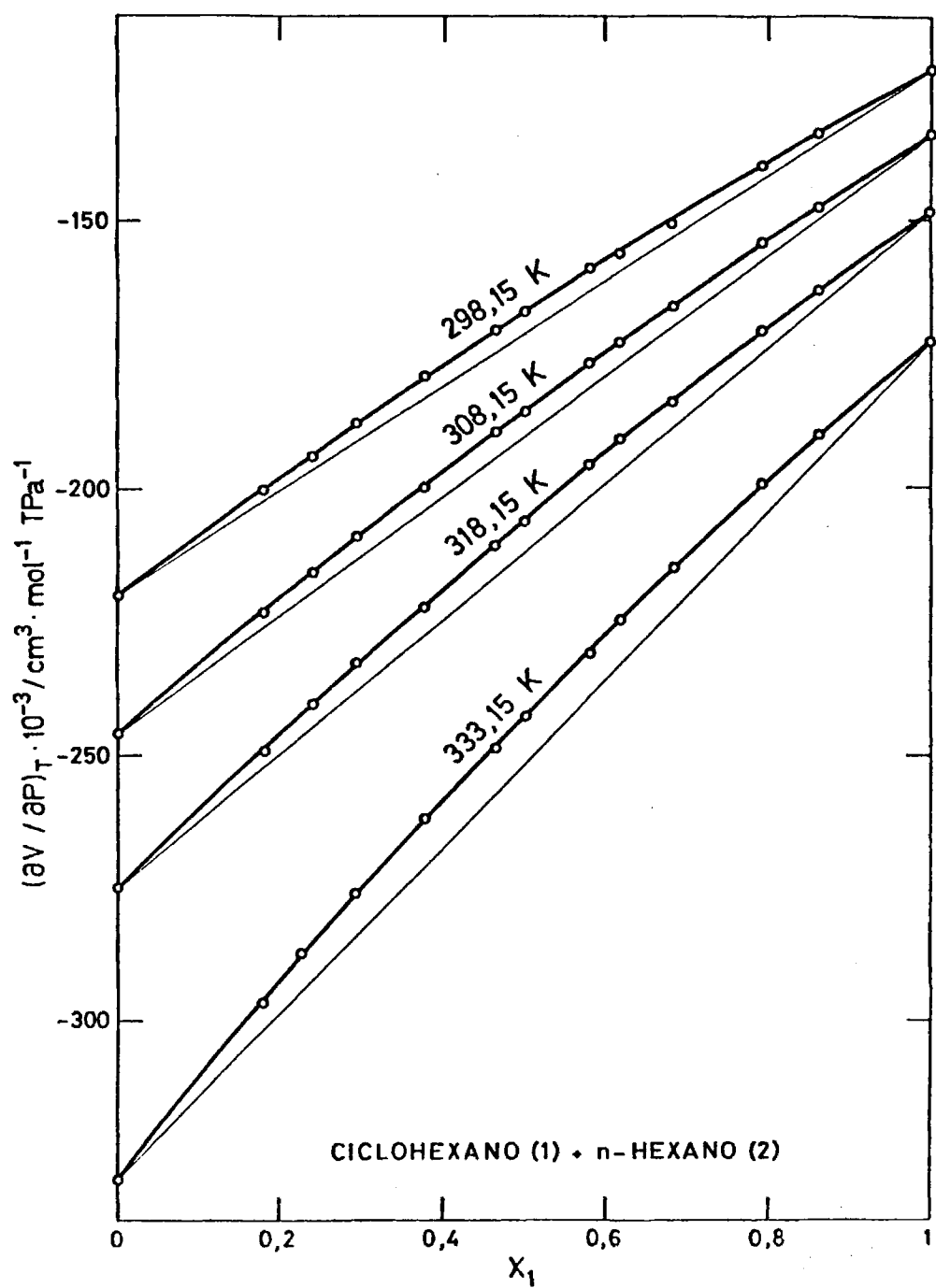


FIG. 4.10

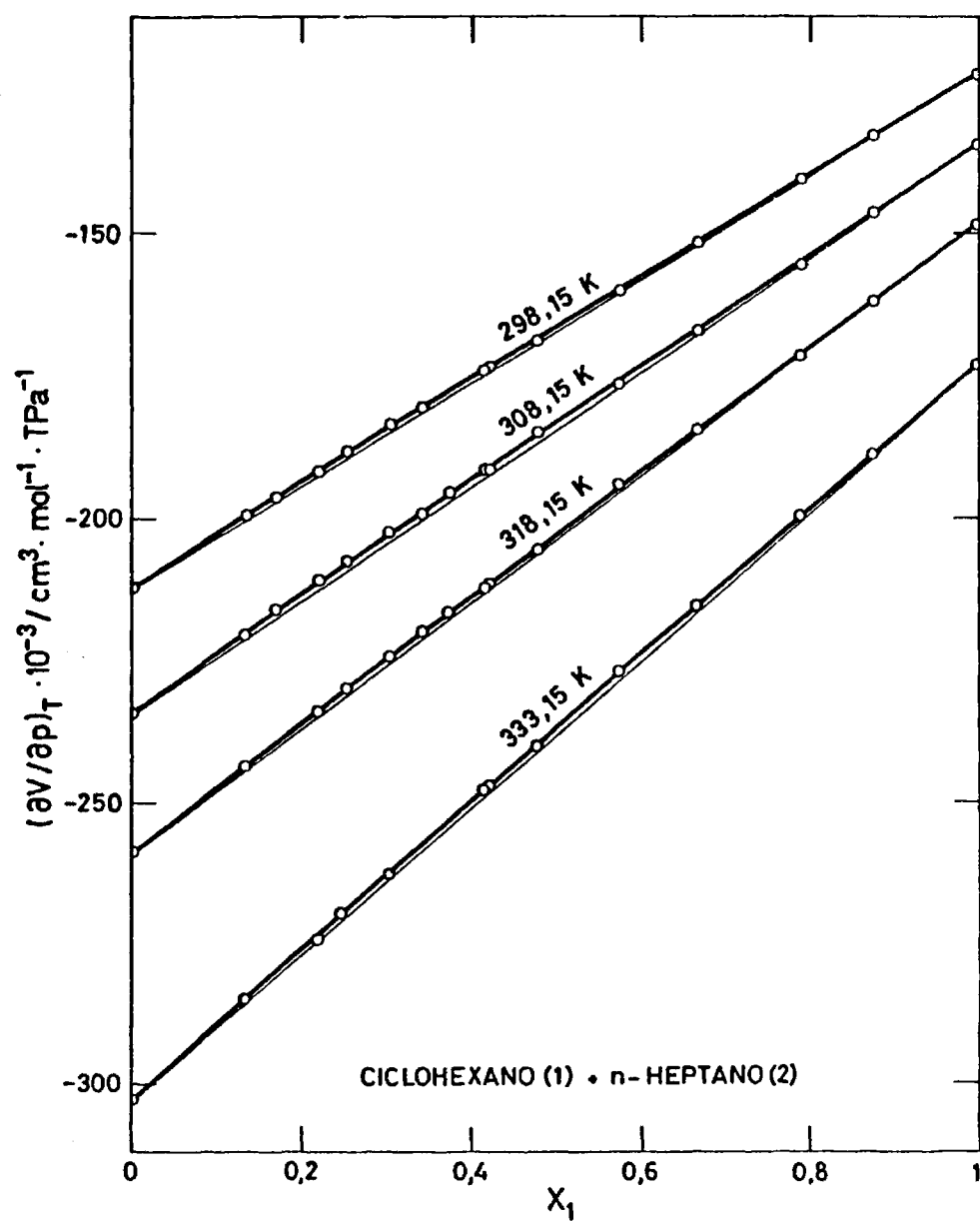


FIG. 4.11

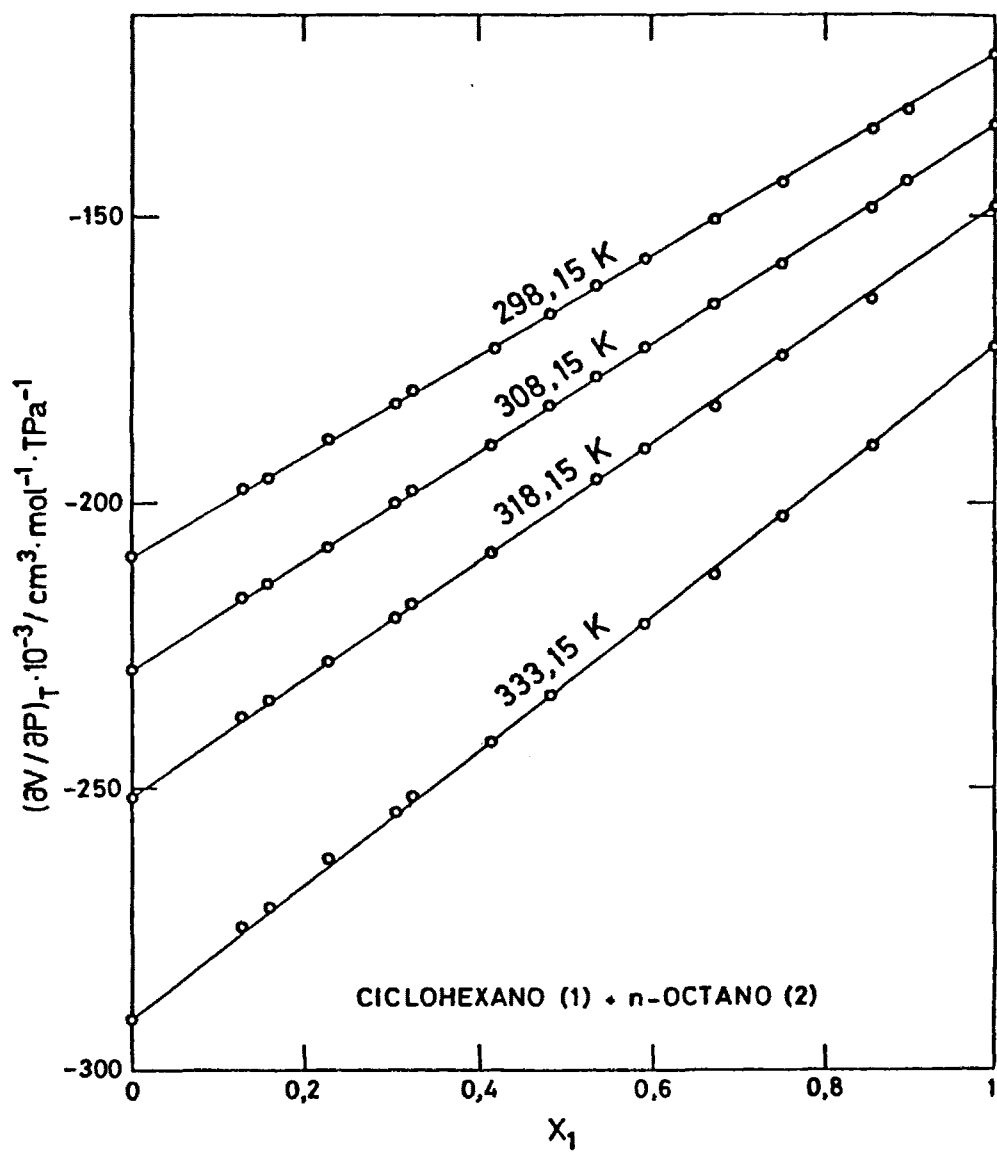


FIG. 4.12

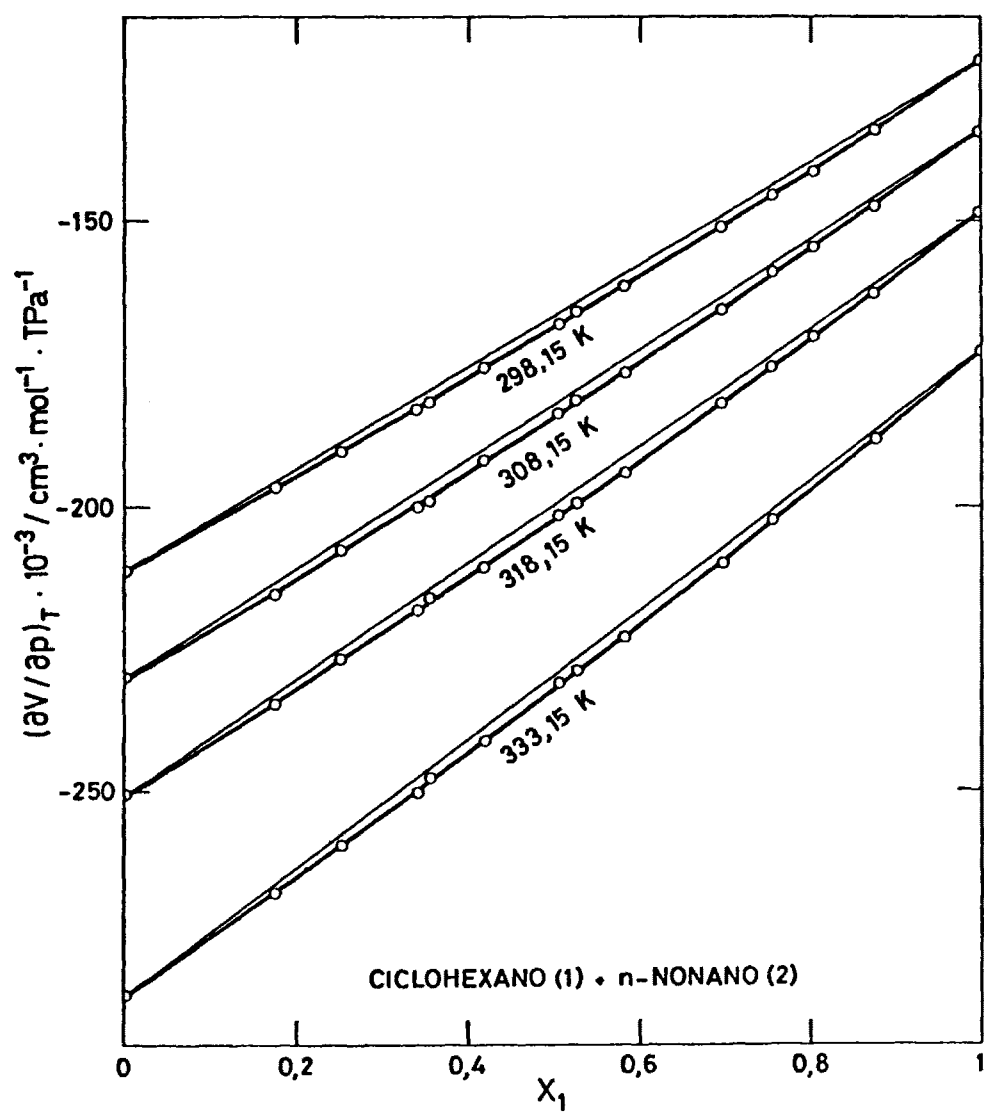


FIG. 4.13

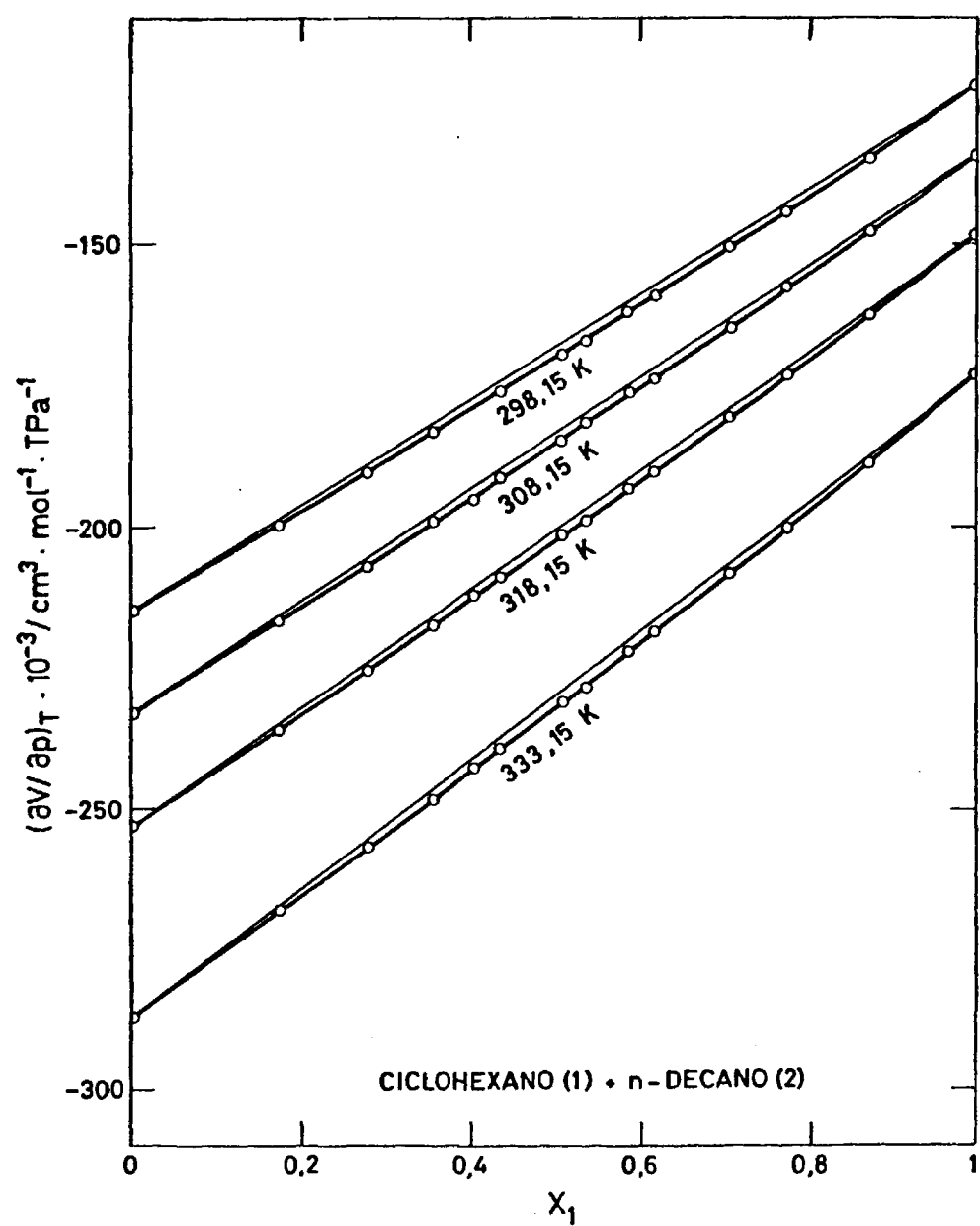


FIG. 4.14

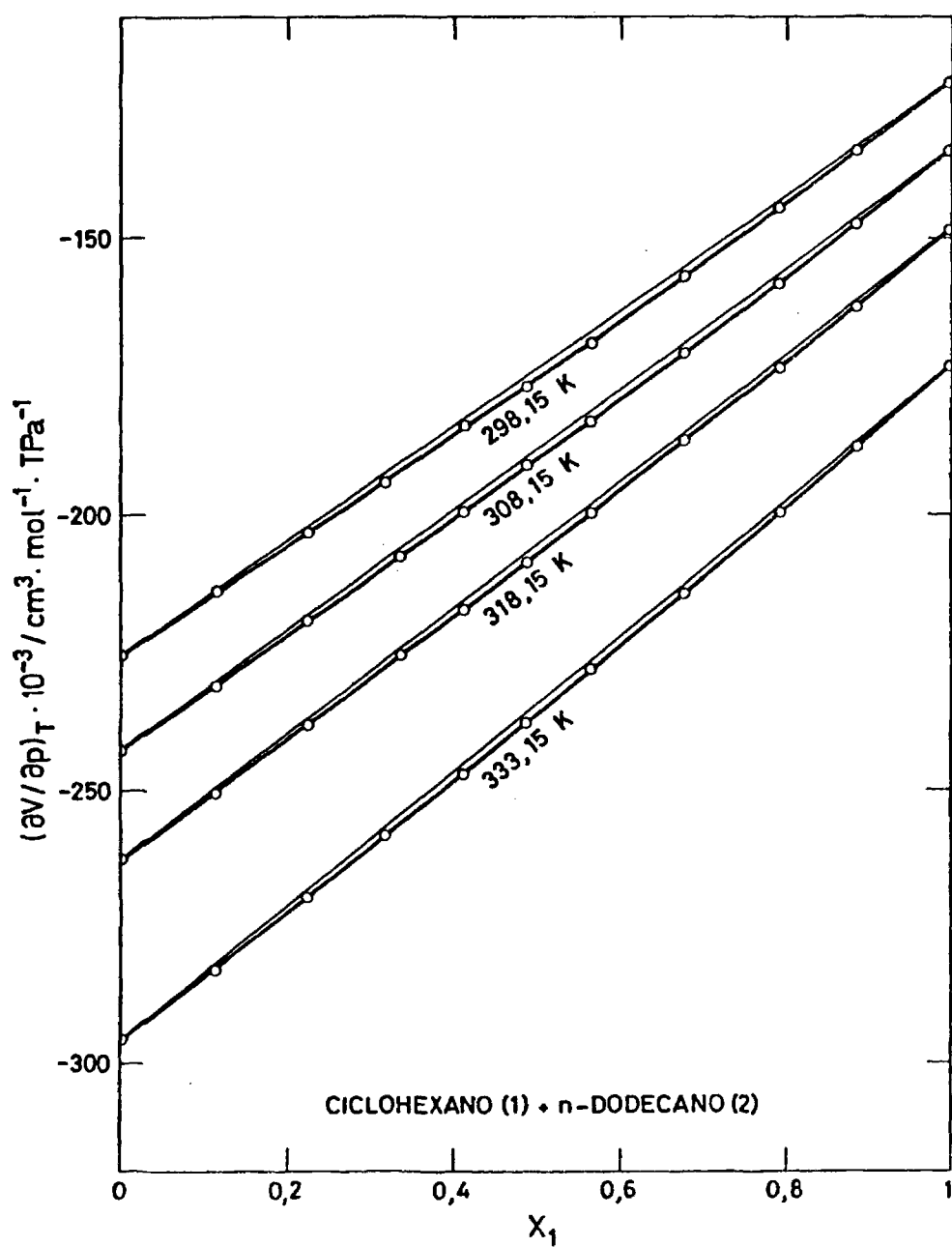


FIG. 4.15

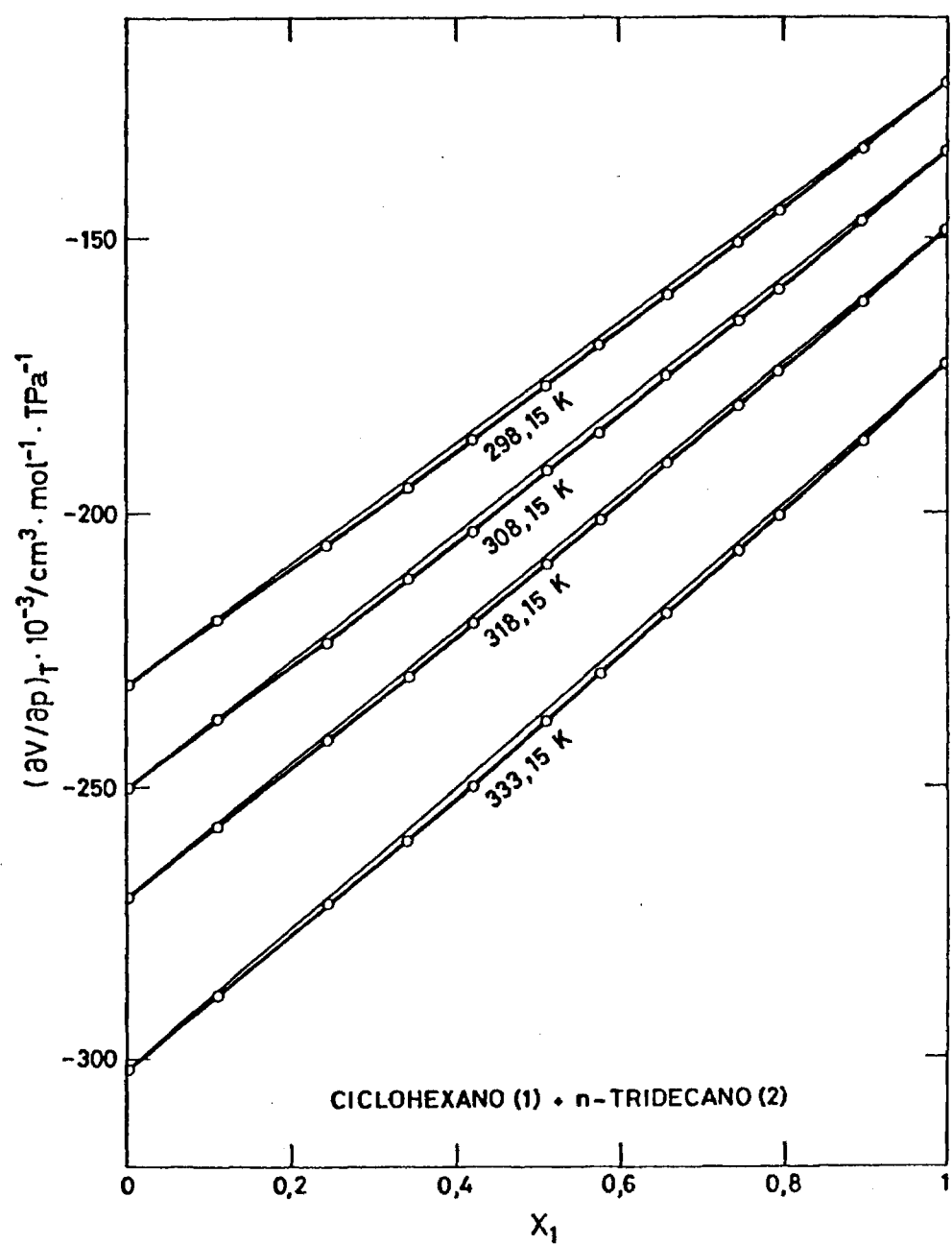


FIG. 4.16

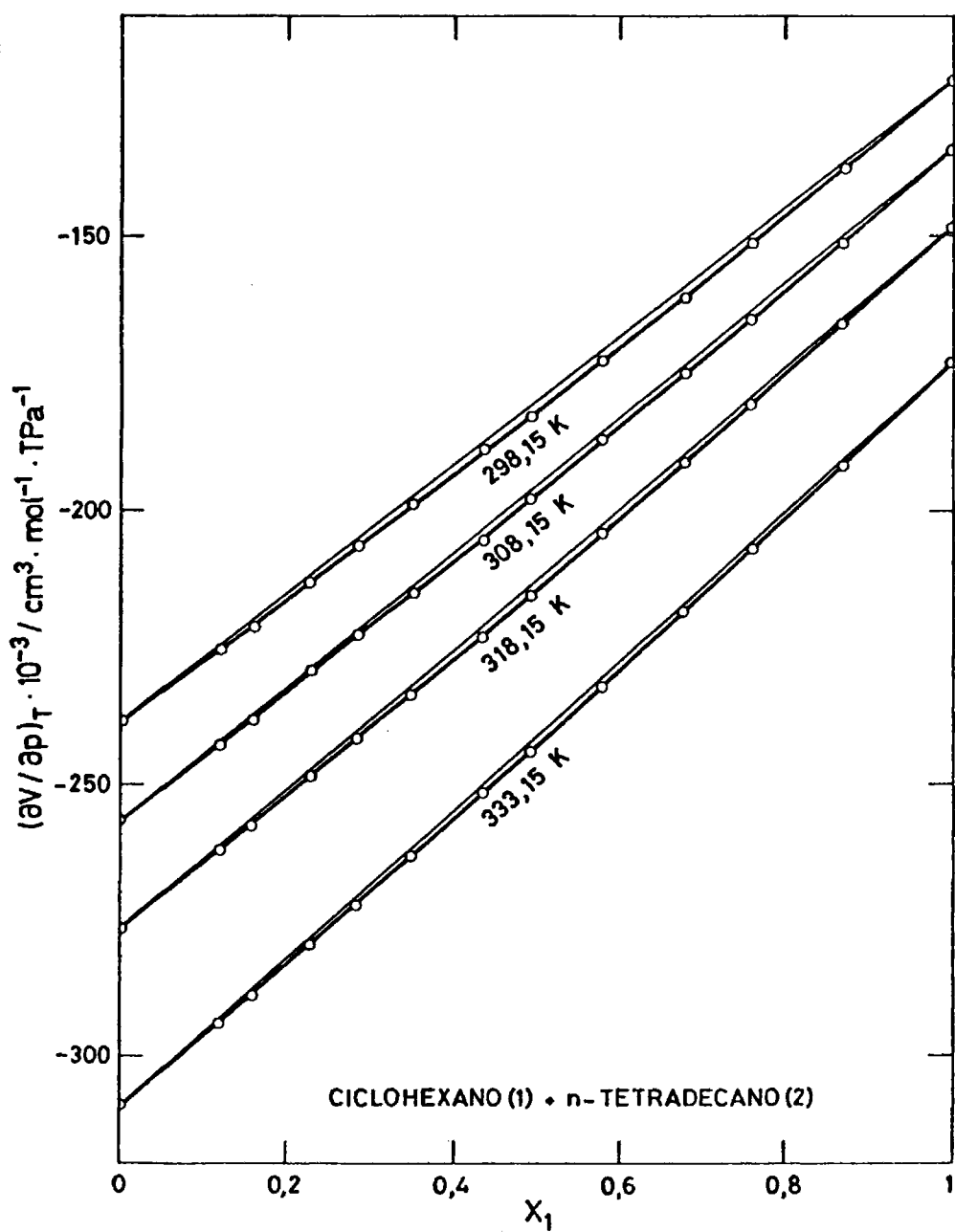


FIG. 4.17

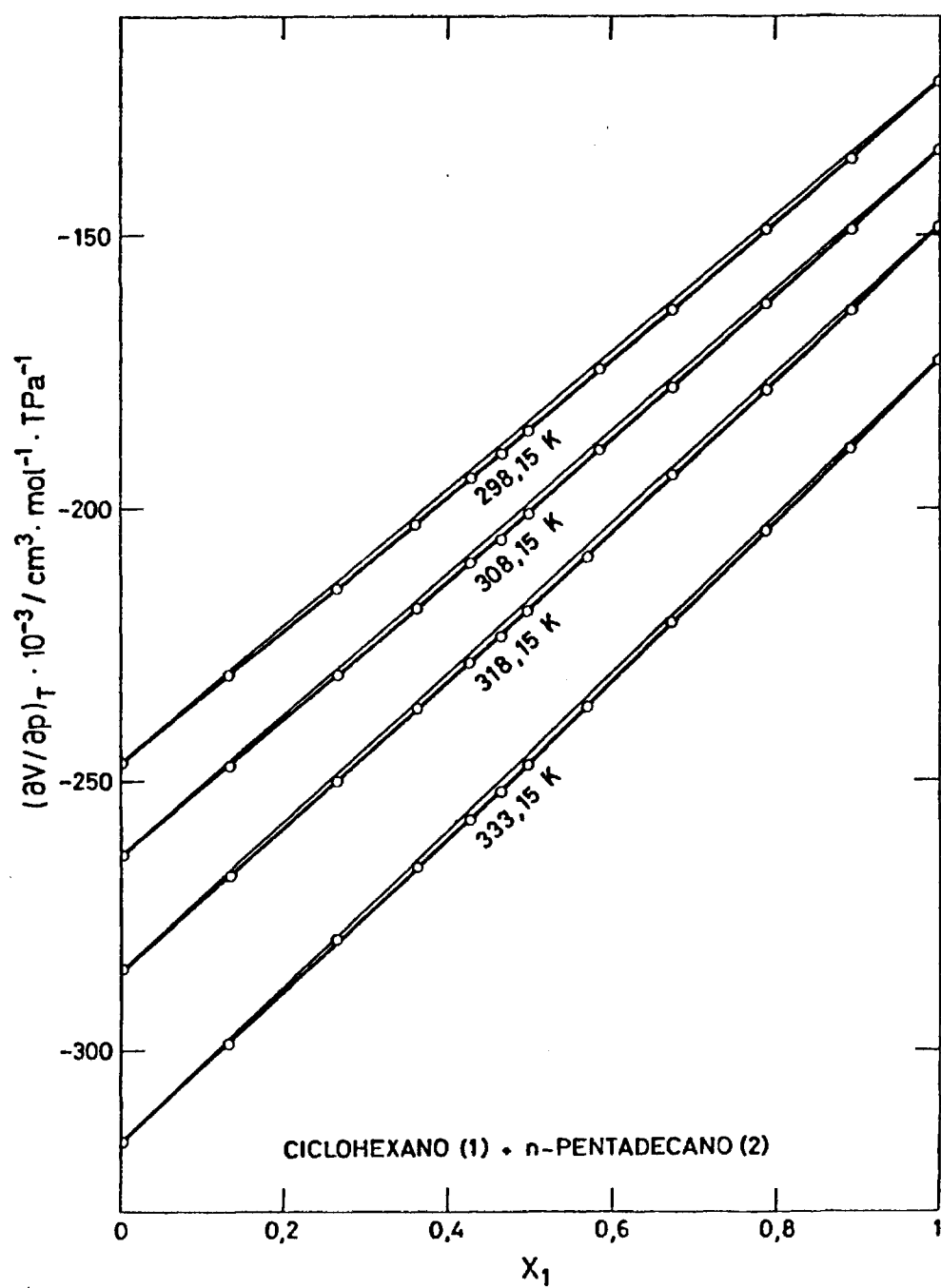


FIG. 4.18

4.4.- FUNCIONES DE EXCESO, κ_T^E Y $(\partial V^E/\partial p)_T$

La función de "exceso" κ_T^E , se ha obtenido mediante la ecuación 2.18 y los resultados se recogen en la cuarta columna de las Tablas 4.1 a 4.9. Estos valores han sido ajustados a polinomios del tipo 4.1. Los coeficientes y desviación standard del ajuste se dan en la Tabla 4.21. La quinta columna de las Tablas 4.1 a 4.9 corresponde a las diferencias entre los valores de κ_T^E experimentales y los calculados.

En la Figura 4.19 se ha representado la función de "exceso" κ_T^E frente a la fracción molar del ciclohexano, siendo las curvas trazadas las correspondientes a los valores de κ_T^E obtenidos con los coeficientes de ajuste. Observamos que para todos los sistemas y a las cuatro temperaturas las curvas presentan un máximo en valor absoluto en el entorno de fracción molar $x=0,5$.

Para el sistema ciclohexano + *n*-hexano dicha función de exceso es negativa y aumenta en valor absoluto con la temperatura. Para el ciclohexano + *n*-heptano κ_T^E es negativa pero su valor es muy pequeño por lo que no se consigue observar cambio alguno con la temperatura por estar dentro del error experimental. El sistema ciclohexano + *n*-octano no se ha representado por ser un sistema ideal.

Para los restantes sistemas de ciclohexano con *n*-alcanos la función de "exceso" es positiva presentando un valor muy pequeño por lo que no se aprecia variación con la temperatura. Hay que mencionar que en la zona del máximo el valor de κ_T^E para todos estos sistemas es aproximadamente del orden del 1% del valor de κ_T de la mezcla por lo que la posible variación con la temperatura estaría dentro del error

experimental.

En la Figura 4.20 hemos representado el valor de κ_T^E para la mezcla equimolecular para todos los sistemas a 298,15 y 333,15 K frente al número de carbonos del *n*-alcano. Vemos que κ_T^E cambia de signo en las proximidades del *n*-octano. Además observamos que κ_T^E aumenta con la longitud de la cadena hasta el sistema ciclohexano + *n*-nonano donde alcanza un valor constante y muy pequeño que se mantiene para *n*-alcanos superiores; precisamente debido a este pequeño valor, a partir de este sistema la variación con la temperatura es inapreciable.

El cambio de signo de κ_T^E es análogo al observado para la serie de sistemas formados por benceno + *n*-alcanos⁷⁷, si bien en éstos κ_T^E cambia de signo de entre los sistemas benceno + *n*-hexano y + *n*-heptano. Para esta serie de sistemas la función de "exceso" es en valor absoluto, mucho mayor que para la serie de ciclohexano + *n*-alcanos por lo que es posible observar la variación de κ_T^E con la temperatura.

La otra función de exceso utilizada en este trabajo $(\partial V^E/\partial p)_T$ se ha obtenido mediante la ecuación 2.15. Estos valores que se dan en la cuarta columna de las Tablas 4.11 a 4.19 se han ajustado a ecuaciones polinómicas del tipo 4.1 cuyos coeficientes y desviación standard se recogen en la Tabla 4.22. La última columna de las Tablas 4.11 a 4.19 son las diferencias entre la $(\partial V^E/\partial p)_T$ experimental y calculados.

TABLA 4.21.- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T^E)$ para el ajuste de κ_T^E según la ecuación 4.1.

T/K	A ₀	A ₁	$\sigma(\kappa_T^E)$
Ciclohexano (1) + n-Hexano (2)			
298,15	-124,6	1,3	2,8
308,15	-152,0	-6,1	1,9
318,15	-195,2	-26,6	2,8
333,15	-291,5	-26,0	3,3
Ciclohexano (1) + n-Heptano (2)			
298,15	-18,5	22,4	2,1
308,15	-28,0	29,8	2,8
318,15	-27,2	1,7	2,3
333,15	-21,1	-22,5	2,0
Ciclohexano (1) + n-Nonano (2)			
298,15	54,0	28,1	2,4
308,15	62,7	9,4	2,9
318,15	67,8	26,1	1,9
333,15	58,5	10,1	2,5
Ciclohexano (1) + n-Decano (2)			
298,15	47,1	17,8	1,0
308,15	43,2	16,3	2,0
318,15	38,8	0,1	1,5
333,15	46,5	25,7	1,6
Ciclohexano (1) + n-Dodecano (2)			
298,15	36,6	20,8	1,4
308,15	32,4	24,2	1,1
318,15	36,1	11,3	1,6
333,15	38,1	1,7	0,7
Ciclohexano (1) + n-Tridecano (2)			
298,15	29,6	15,5	1,3
308,15	39,6	27,3	1,6
318,15	29,6	18,9	1,1
333,15	38,7	17,5	1,7
Ciclohexano (1) + n-Tetradecano (2)			
298,15	33,2	8,3	1,4
308,15	33,0	19,7	1,7
318,15	32,5	2,2	1,4
333,15	32,2	7,4	0,9
Ciclohexano (1) + n-Pentadecano (2)			
298,15	31,3	15,9	0,8
308,15	34,8	16,1	1,3
318,15	31,2	15,8	1,4
333,15	36,0	16,0	1,7

TABLA 4.22 .- Coeficientes y desviación standard $\sigma((\partial V^E/\partial p)_T)$ para el ajuste de $(\partial V^E/\partial p)_T$ según la ecuación 4.1.

T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
Ciclohexano (1) + n-Hexano (2)			
298,15	14,7	-0,7	0,38
308,15	18,6	-1,1	0,22
318,15	24,1	1,0	0,35
333,15	36,7	-0,4	0,41
Ciclohexano (1) + n-Heptano (2)			
298,15	2,4	-3,6	0,29
308,15	3,7	-4,7	0,37
318,15	3,5	-1,0	0,32
333,15	2,6	2,3	0,29
Ciclohexano (1) + n-Nonano (2)			
298,15	-7,6	-2,0	0,34
308,15	-7,9	6,9	0,58
318,15	-9,8	-1,2	0,30
333,15	-8,9	-2,9	0,34
Ciclohexano (1) + n-Decano (2)			
298,15	-6,6	-1,0	0,19
308,15	-6,5	-0,4	0,30
318,15	-6,1	1,7	0,23
333,15	-7,2	-2,0	0,26
Ciclohexano (1) + n-Dodecano (2)			
298,15	-5,9	-1,5	0,28
308,15	-5,2	-2,0	0,16
318,15	-6,1	0,7	0,24
333,15	-6,6	2,0	0,15
Ciclohexano (1) + n-Tridecano (2)			
298,15	-5,0	-1,0	0,24
308,15	-6,6	-2,4	0,30
318,15	-5,0	-1,4	0,19
333,15	-6,8	-0,8	0,34
Ciclohexano (1) + n-Tetradecano (2)			
298,15	-6,0	1,2	0,33
308,15	-5,9	-0,5	0,35
318,15	-6,3	2,4	0,29
333,15	-6,2	1,8	0,18
Ciclohexano (1) + n-Pentadecano (2)			
298,15	-5,6	0,2	0,13
308,15	-6,4	-0,2	0,28
318,15	-5,9	-0,5	0,32
333,15	-6,7	-0,4	0,43

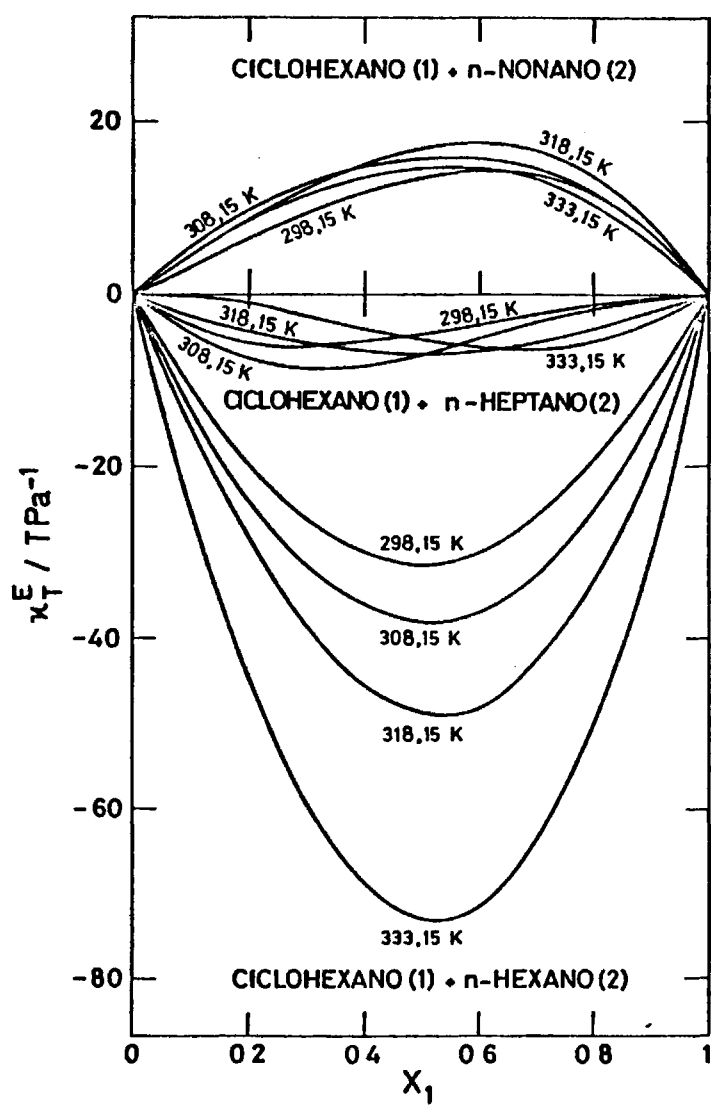


FIG. 4.19

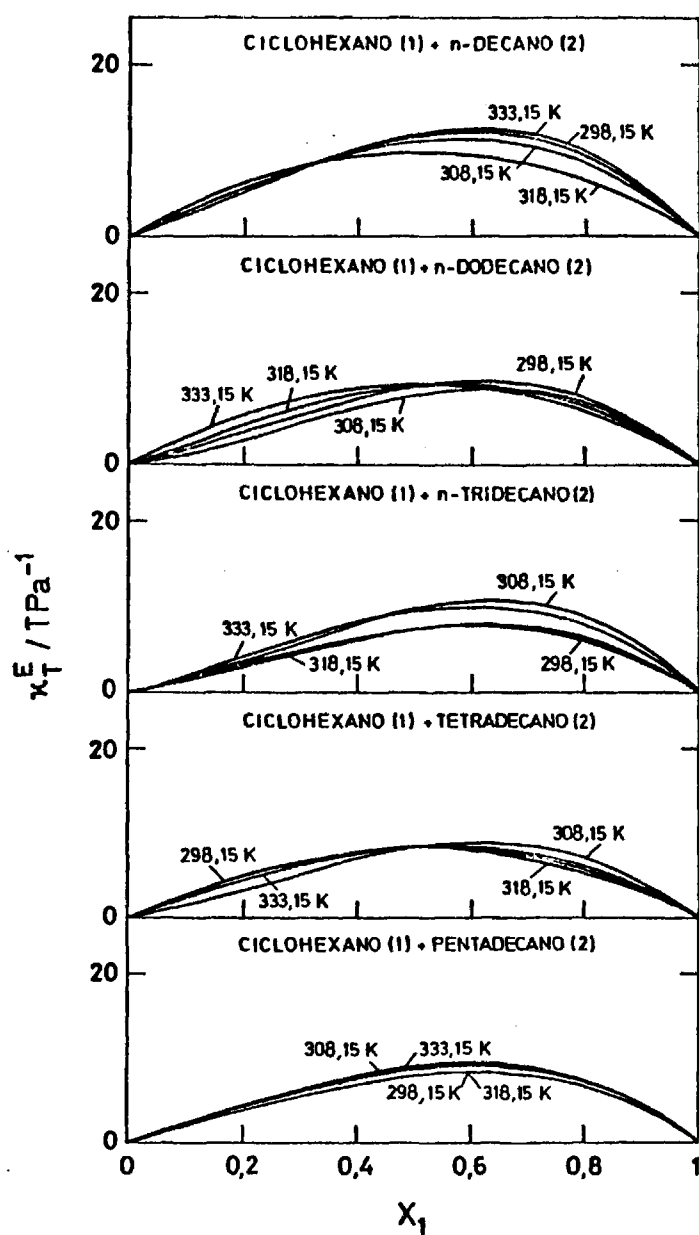


FIG. 4.19 - (continuación)

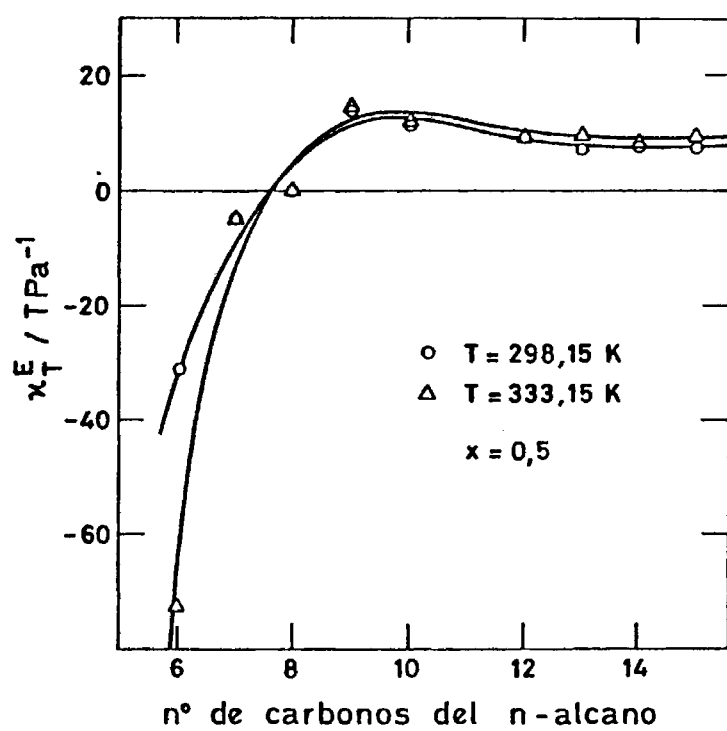


FIG. 4.20

CAPITULO V

MEZCLAS BINARIAS DE CICLOHEXANO, BENCENO Y TOLUENO

5.1.- VOLUMEN DE EXCESO

El volumen de exceso para el sistema ciclohexano + benceno ha sido medido por bastantes autores, generalmente a 298,15⁷⁸⁻⁸¹ y 303,15 K^{82, 83} siendo los resultados similares. Powell y Swinton⁸⁴ midieron esta magnitud a 298,15 y 313,15 K no encontrando apenas variación con la temperatura. Por otra parte Nigam y Singh⁸⁵ obtuvieron V^E a 308,15 , 313,15 y 318,15 K no encontrando tampoco variación con la temperatura y siendo sus resultados concordantes con los anteriores. Los valores obtenidos por Mathieson⁷¹ a 308,15 y 318,15 K son excesivamente altos respecto al resto de autores. A la vista de ello hemos supuesto que el V^E de éste sistema es independiente de la temperatura tomando como ecuación de ajuste válida para nuestras cuatro temperaturas, la dada por Nigam y Singh⁸⁵ a 313,15 K

$$V^E = x_1 x_2 \{ 2,641 - 0,094(2x_1 - 1) + 0,279(2x_1 - 1)^2 \} \quad (5.1)$$

donde x_1 es la fracción molar del ciclohexano y V^E está expresado en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Las otras dos ecuaciones propuestas por los citados autores a 308,15 y 318,15 K conducen a idénticos valores de V^E que la usada por nosotros.

Para el sistema ciclohexano + tolueno existen muy pocas medidas en la bibliografía. Mathieson⁷¹ midió el V^E a 298,15 K y Reddy y col.⁸⁶ a 306,15 K obteniendo resultados bastante discordantes. Sin embargo, recientemente, Nissema y Saynajakangas⁸⁷ han medido el V^E de este sistema a 293,15 , 303,15 , 313,15 y 323,15 K llegando a la conclusión de que el V^E es independiente de la temperatura. Por tanto hemos tomado las medidas de Nissema a una temperatura, 313,15 K y las hemos ajustado a un polinomio del tipo 4.1 obteniendo la ecuación de ajuste siguiente en función de la fracción molar del ciclohexano x_1

$$V^E = x_1 x_2 \{2,297 + 0,518(2x_1 - 1)\} \quad (5.2)$$

El V^E para el sistema benceno + tolueno se ha medido a 293,15 , 298,15 y 303,15 K por varios autores^{71, 88, 89}. Rastogi y col.⁹⁰ midieron este sistema entre 283,15 y 303,15 K a intervalos de 5K encontrando que el V^E disminuía lentamente con la temperatura. Nigam y Singh⁸⁵ realizaron sus medidas a 308,15 , 313,15 y 318,15 K llegando a la conclusión de que la disminución con la temperatura era mínima en la región rica en tolueno y nula en la región rica de benceno. Sin embargo todos los autores obtienen valores muy pequeños de V^E , siendo en la zona del máximo correspondiente al entorno de fracción molar $x=0,5$, inferiores a $0,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, de modo que la influencia de esta magnitud en la compresibilidad isotérmica sería del orden del 0,1% , cayendo dentro del error experimental.

Como las medidas de Rastogi⁹⁰ se realizaron a temperaturas generalmente mas bajas que las de nuestro intervalo, hemos decidido tomar los valores de Nigam y Singh. Como además apenas observan variación con la temperatura hemos tomado como ecuación de ajuste la que dan

a 313,15 K y la hemos supuesto válida para todas nuestras temperaturas puesto que el error que cometemos en el caso mas desfavorable sería inferior al 0,01%. La ecuación de ajuste para este sistema es

$$V^E = x_1 x_2 \{0,2634 - 0,0078(2x_1 - 1) - 0,1108(2x_1 - 1)\} \quad (5.3)$$

donde x_1 es la fracción molar del benceno.

5.2.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA

La compresibilidad isotérmica fué medida a 298,15 , 308,15 , 318,15 y 333,15 K para los siguientes sistemas binarios: ciclohexano + benceno, ciclohexano + tolueno y benceno + tolueno. Los resultados experimentales obtenidos se recogen en la segunda columna de las Tablas 5.1 a 5.3, en ellas la primera columna corresponde a la fracción molar del componente uno. Para las sustancias puras se tomaron los valores medios obtenidos de la Tabla 3.7.

Todos los valores de κ_T se ajustaron frente a la fracción molar del componente uno x_1 , a una ecuación del tipo 4.3 para todas las temperaturas, eligiendo el grado óptimo de ajuste. Los coeficientes de dicho ajuste y su desviación standard se dan en la Tabla 5.4. En dicho ajuste se dió doble peso a las sustancias puras puesto que se midieron por duplicado. La tercera columna de las Tablas 5.1 a 5.3 corresponde a las diferencias entre los resultados experimentales de κ_T y los calculados con la ecuación de ajuste.

Los valores de κ_T se han representado gráficamente frente a la fracción molar del componente uno tal como se muestra en las Figuras 5.1 a 5.3. En ellas la línea de trazo continuo es la obtenida con la ecuación de ajuste. Logicamente, para todos los sistemas la compresibi

lidad isotérmica aumenta con la temperatura.

5.3.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION

Esta magnitud ha sido calculada para los sistemas citados en el apartado 5.2. Los valores se dan en la segunda columna de las Tablas 5.5 a 5.7. Estos valores se ajustaron frente a la fracción molar a un polinomio del tipo dado por la ecuación 4.3. dando doble peso a las sustancias puras. Los coeficientes y desviación standard se dan en la Tabla 5.8. En las Tablas 5.5 a 5.7 la tercera columna corresponde a las diferencias entre $(\partial V/\partial p)_T$ experimentales y calculados.

Los resultados experimentales de $(\partial V/\partial p)_T$ se han representado frente a la fracción molar en las Figuras 5.4 a 5.6 en las cuales la línea continua es la obtenida con la ecuación de ajuste.

Se observa que $(\partial V/\partial p)_T$ aumenta en valor absoluto con la temperatura. Por otra parte $(\partial V/\partial p)_T$ de la mezcla es mayor en valor absoluto que para el sistema ideal de igual composición, aumentando ésta diferencia con la temperatura para todos los sistemas.

TABLA 5.1 .- Ciclohexano (1) + Benceno (2)

T/K	x_1	κ_T / TPa ⁻¹		κ_T^E / TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	966,0	0,1	0,0	
	0,1500	1007,3	0,4	17,8	0,2
	0,2384	1028,1	-0,5	24,9	-0,7
	0,3193	1045,3	-1,6	29,6	-1,6
	0,3884	1061,0	0,0	34,7	0,0
	0,4538	1074,2	1,0	38,0	1,2
	0,5102	1084,4	1,7	39,5	2,0
	0,5608	1089,1	-1,2	36,6	-0,9
	0,6253	1099,8	0,9	37,5	1,3
	0,6787	1106,0	1,1	35,6	1,5
	0,7441	1109,8	-1,2	29,4	-0,8
	0,8426	1116,0	-1,3	20,5	-1,0
	1,0000	1119,7	0,3	0,0	
308,15	0,0000	1044,0	0,3	0,0	
	0,1500	1089,5	-0,5	18,5	-0,0
	0,2384	1114,1	-0,6	27,5	-0,5
	0,3193	1132,9	-2,3	32,0	-2,1
	0,3884	1153,0	1,7	40,0	2,0
	0,4538	1163,7	-1,5	39,3	-1,0
	0,5102	1179,0	3,1	44,8	3,6
	0,5608	1185,1	3,0	42,0	0,9
	0,6253	1195,1	0,6	41,0	1,3
	0,6787	1203,9	2,6	40,7	3,3
	0,7441	1204,6	-3,8	30,0	-3,2
	0,8426	1214,0	-1,6	22,4	-1,2
	1,0000	1218,9	0,6	0,0	

TABLA 5.1 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1128,0	-0,2	0,0	
	0,1500	1183,4	1,5	23,6	1,4
	0,2384	1210,6	0,6	32,5	0,4
	0,3193	1228,6	-4,7	33,8	-5,0
	0,3884	1252,1	0,8	43,3	0,5
	0,4538	1267,9	1,1	45,9	0,9
	0,5102	1283,6	4,7	50,2	4,5
	0,5608	1285,8	-2,9	42,2	-3,1
	0,6253	1298,0	-1,7	41,6	-1,9
	0,6787	1310,1	2,4	43,0	2,3
	0,7441	1313,0	-2,9	32,9	-2,9
	0,8426	1326,5	1,5	26,0	1,6
	1,0000	1331,1	-0,1	0,0	
333,15	0,0000	1277,0	0,7	0,0	
	0,1500	1341,5	-1,2	26,1	-0,8
	0,2384	1374,0	-2,8	36,6	-2,0
	0,3193	1402,9	-1,7	45,6	-0,9
	0,3884	1429,2	3,0	54,8	3,8
	0,4538	1444,6	0,2	54,5	0,9
	0,5102	1461,6	3,0	57,8	3,6
	0,5608	1474,3	4,3	58,4	4,7
	0,6253	1479,7	-3,2	48,3	-3,0
	0,6787	1489,6	-2,5	45,6	-2,4
	0,7441	1500,0	-1,6	40,5	-1,6
	0,8426	1512,6	0,5	29,7	0,2
	1,0000	1520,1	0,4	0,0	

TABLA 5.2 .- Ciclohexano (1) + Tolueno (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	911,5	1,9	0,0	
	0,1301	944,0	-2,1	7,0	-0,4
	0,2431	973,1	-2,6	13,6	0,0
	0,3093	989,9	-2,1	17,3	0,2
	0,3737	1006,0	-1,4	20,4	0,4
	0,4315	1020,8	0,3	23,3	1,3
	0,4975	1035,1	0,1	23,9	0,1
	0,5614	1050,1	1,9	25,6	0,9
	0,6296	1061,9	0,4	23,3	-1,4
	0,7251	1081,0	1,9	21,9	-0,7
	0,8128	1095,9	2,0	18,0	-0,4
	0,8916	1108,0	1,7	12,6	0,4
	1,0000	1119,7	-2,0	0,0	
308,15	0,0000	978,0	0,6	0,0	
	0,1301	1018,6	-0,4	10,8	0,7
	0,2431	1053,7	1,0	19,8	2,2
	0,3093	1071,0	-0,3	21,7	0,5
	0,3737	1084,2	-4,5	19,8	-4,2
	0,4315	1105,7	1,9	27,6	1,7
	0,4975	1119,2	-1,2	25,3	-2,0
	0,5614	1135,4	-0,1	26,2	-1,6
	0,6296	1150,5	-0,5	24,7	-2,5
	0,7251	1173,1	1,8	23,8	-0,5
	0,8128	1190,9	2,5	19,9	0,6
	0,8916	1205,0	2,2	14,0	1,3
	1,0000	1218,9	-1,8	0,0	

TABLA 5.2 .- (continuación)

T/K	x_1	κ_T / TPa ⁻¹		κ_T^E / TPa ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1054,1	-1,2	0,0	
	0,1301	1107,9	6,3	19,4	5,8
	0,2431	1136,9	-2,4	18,3	-3,8
	0,3093	1161,8	1,4	25,3	-0,3
	0,3737	1176,4	-3,7	22,5	-5,6
	0,4315	1196,0	-1,1	26,4	-3,1
	0,4975	1214,9	-0,8	27,3	-2,7
	0,5614	1235,1	1,8	29,6	0,1
	0,6296	1250,5	-0,4	26,1	-1,9
	0,7251	1274,1	-0,1	22,8	-1,1
	0,8128	1295,9	1,7	19,5	1,3
	0,8916	1313,0	2,0	13,8	2,2
	1,0000	1331,1	-1,1	0,0	
333,15	0,0000	1183,9	1,4	0,0	
	0,1301	1236,9	-1,6	10,9	0,1
	0,2431	1286,9	2,6	24,3	0,5
	0,3093	1307,0	-2,9	22,4	-1,1
	0,3737	1329,2	-4,6	23,5	-3,6
	0,4315	1352,0	-2,7	27,1	-2,5
	0,4975	1377,1	-0,6	30,1	-1,3
	0,5614	1402,9	3,9	34,5	2,3
	0,6296	1421,0	0,2	29,7	-2,2
	0,7251	1453,1	3,2	29,1	0,3
	0,8128	1477,1	2,3	22,8	-0,3
	0,8916	1498,0	2,3	16,3	1,0
	1,0000	1520,1	-2,5	0,0	

TABLA 5.3 .- Benceno (1) + Tolueno (2)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	911,5	-0,2	0,0	
	0,1749	926,5	2,3	7,1	2,3
	0,2551	927,1	-2,5	3,9	-2,6
	0,3549	936,0	0,2	7,9	0,0
	0,4176	940,3	0,8	9,0	0,5
	0,4877	943,3	-0,1	8,2	-0,6
	0,5612	946,2	-1,2	7,2	-1,6
	0,6414	951,0	-0,4	7,4	-0,9
	0,7234	955,9	0,7	7,7	0,3
	0,7935	958,8	0,4	6,3	0,2
	0,8687	962,3	0,8	5,0	0,7
	1,0000	966,0	-0,4	0,0	
308,15	0,0000	978,0	0,0	0,0	
	0,1749	993,1	0,3	5,4	0,3
	0,2551	999,0	0,0	6,8	0,0
	0,3549	1005,9	-0,5	7,8	-0,5
	0,4176	1008,9	-1,9	6,9	-1,9
	0,4877	1017,4	1,7	10,7	1,6
	0,5612	1021,0	0,5	9,5	0,5
	0,6414	1025,5	0,1	8,6	0,1
	0,7234	1030,1	-0,2	7,3	-0,2
	0,7935	1034,1	0,0	6,2	0,0
	0,8687	1037,7	-0,1	4,2	-0,1
	1,0000	1044,0	-0,0	0,0	

TABLA 5.3 .- (continuación)

T/K	x_1	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$		$\kappa_T^E / \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	1054,1	0,1	0,0	
	0,1749	1071,5	0,4	6,8	0,4
	0,2551	1078,0	-0,4	8,0	-0,4
	0,3549	1086,3	-0,6	9,5	-0,6
	0,4176	1091,1	-0,9	9,9	-0,9
	0,4877	1098,0	0,7	11,8	0,8
	0,5612	1101,9	-0,6	10,4	-0,5
	0,6414	1110,6	2,6	12,9	2,8
	0,7234	1113,1	-0,2	8,8	0,0
	0,7935	1116,0	-1,4	6,1	-1,2
	0,8687	1121,3	-0,1	5,1	0,0
	1,0000	1128,0	0,1	0,0	
333,15	0,0000	1183,9	-0,4	0,0	
	0,1749	1206,9	1,4	9,4	0,5
	0,2551	1214,0	-0,5	9,9	-1,4
	0,3549	1225,1	0,0	12,3	-0,7
	0,4176	1231,1	-0,3	12,8	-0,6
	0,4877	1238,5	0,6	14,0	0,7
	0,5612	1246,0	1,5	14,6	2,0
	0,6414	1250,9	-0,3	12,0	0,6
	0,7234	1257,1	-0,8	9,8	0,4
	0,7935	1262,0	-0,9	7,6	0,2
	0,8687	1266,4	-1,7	4,0	-0,9
	1,0000	1277,0	0,9	0,0	

TABLA 5.4 .- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T)$ para el ajuste κ_T según la ecuación 4.3.

T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	$\sigma(\kappa_T)$
Ciclohexano (1) + Benceno (2)					
298,15	965,9	288,8	-98,7	-36,6	1,0
308,15	1043,4	326,6	-111,2	-40,7	1,9
318,15	1128,2	382,6	-162,4	-17,3	2,4
333,15	1276,3	477,7	-237,7	3,5	2,3
Ciclohexano (1) + Tolueno (2)					
298,15	909,6	291,3	-79,2	-	1,9
308,15	977,4	330,5	-87,2	-	1,9
318,15	1055,2	368,1	-91,2	-	2,5
333,15	1182,5	443,8	-103,8	-	2,8
Benceno (1) + Tolueno (2)					
298,15	911,7	75,0	-20,3	-	1,1
308,15	978,0	88,1	-22,0	-	0,8
318,15	1054,0	102,8	-29,0	-	1,0
333,15	1184,4	126,9	-35,2	-	1,0

TABLA 5.8 .- Coeficientes y desviación standard $\sigma\{(\partial V/\partial p)_T\}$ para el ajuste de $(\partial V/\partial p)_T$ según la ecuación 4.3.

T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$A_3 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
Ciclohexano (1) + Benceno (2)					
298,15	-86,34	-46,95	4,37	7,18	0,11
308,15	-94,46	-52,52	-4,67	8,19	0,21
318,15	-103,41	-60,24	8,75	6,47	0,27
333,15	-119,26	-73,79	14,94	5,34	0,28
Ciclohexano (1) + Tolueno (2)					
298,15	-97,22	-35,06	10,29	-	0,23
308,15	-105,60	-40,13	11,32	-	0,23
318,15	-115,03	-45,76	12,20	-	0,21
333,15	-131,37	-55,37	13,63	-	0,35
Benceno (1) + Tolueno (2)					
298,15	-97,47	7,86	3,24	-	0,12
308,15	-105,69	7,59	3,61	-	0,08
318,15	-115,17	7,31	4,50	-	0,10
333,15	-131,62	6,84	5,55	-	0,11

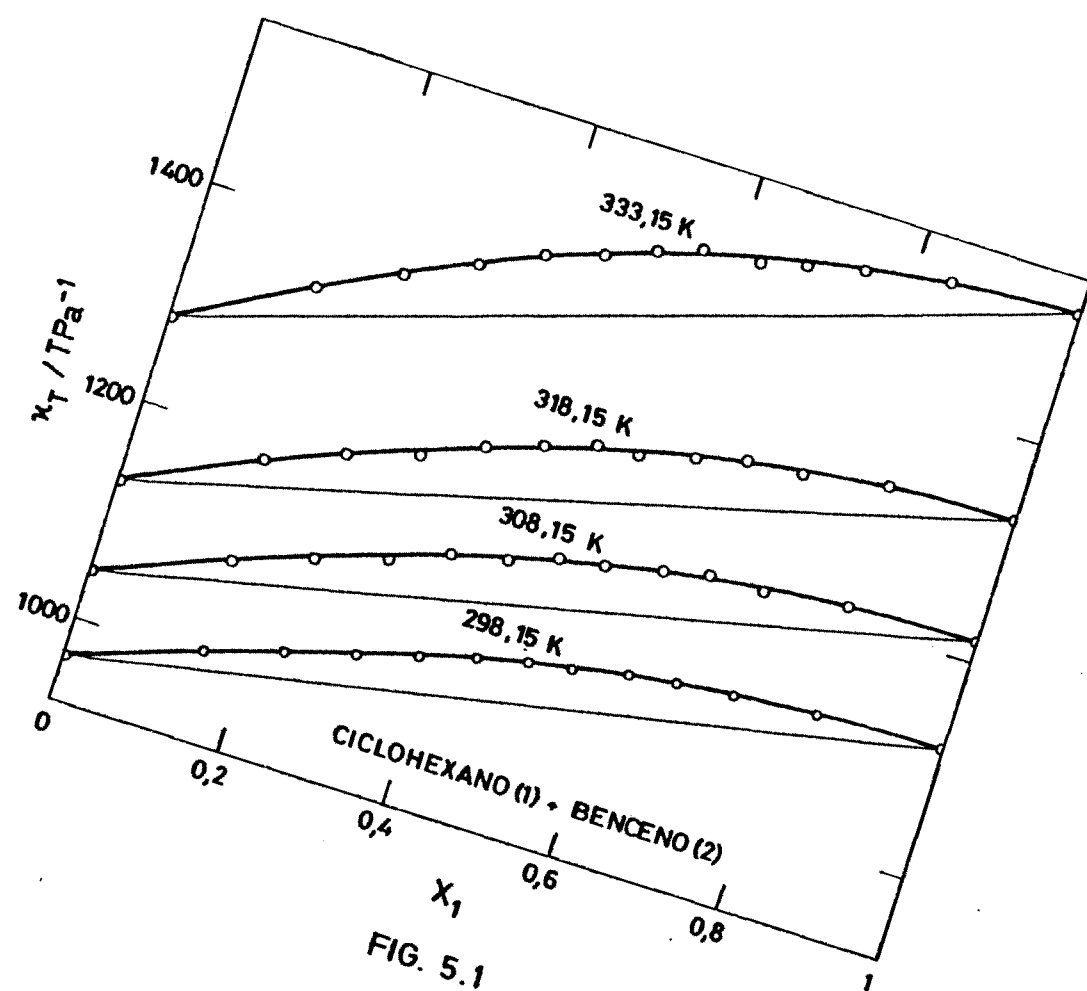


FIG. 5.1

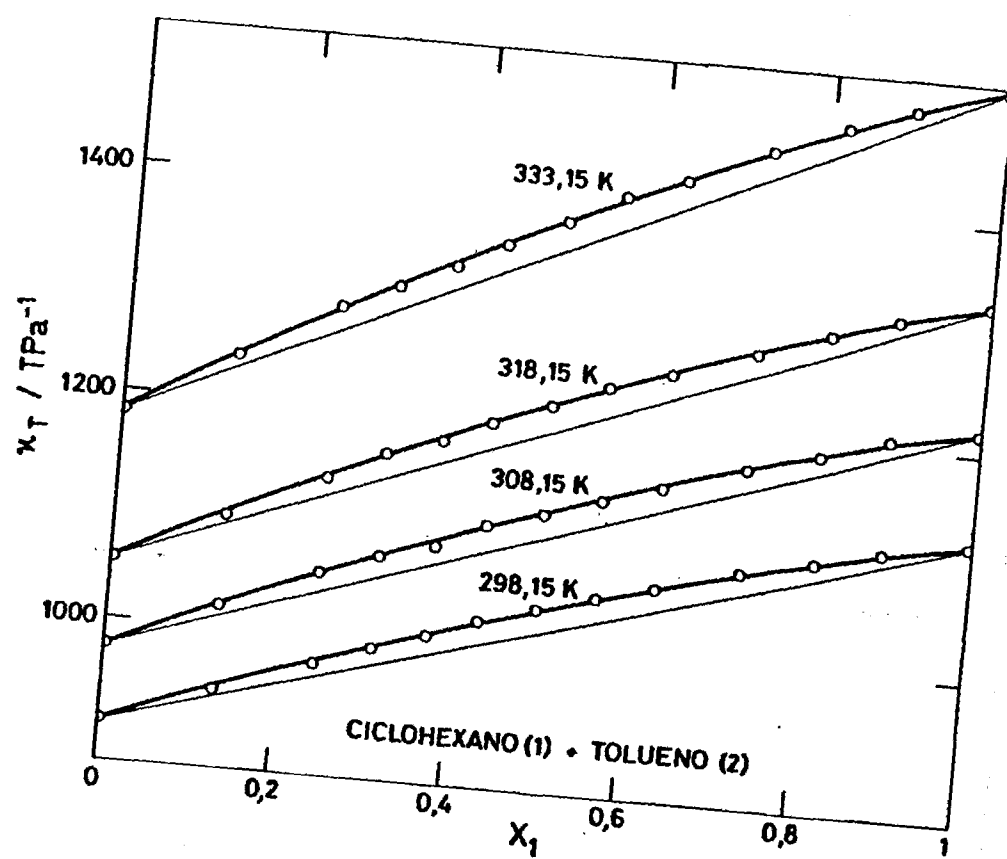


FIG. 5.2

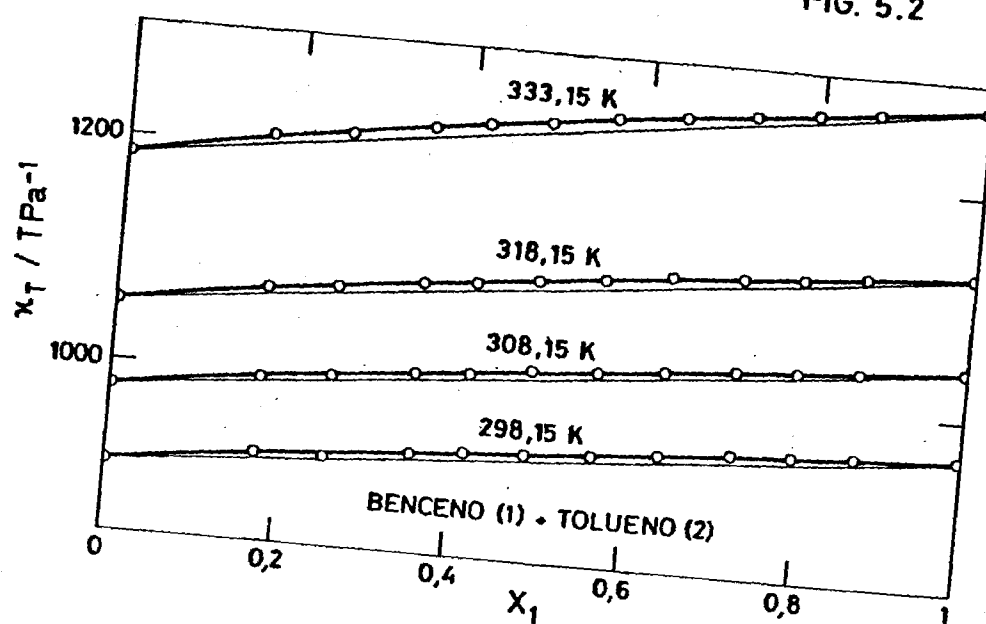


FIG. 5.3

TABLA 5.5 .- Ciclohexano (1) + Benceno (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	- 86,35	-0,01	0,00	
	0,1500	- 93,34	-0,08	-1,68	-0,05
	0,2384	- 97,05	0,13	-2,26	0,15
	0,3193	-100,53	0,12	-2,87	0,13
	0,3884	-103,51	-0,01	-3,40	-0,01
	0,4538	-106,17	-0,10	-3,76	-0,12
	0,5102	-108,37	-0,17	-3,95	-0,19
	0,5608	-109,87	0,13	-3,69	0,10
	0,6253	-112,31	-0,08	-3,82	-0,12
	0,6787	-114,04	-0,10	-3,66	-0,14
	0,7441	-115,76	0,13	-3,06	0,09
	0,8426	-118,39	0,11	-2,20	0,08
	1,0000	-121,76	-0,03	0,00	
308,15	0,0000	- 94,50	-0,03	0,00	
	0,1500	-102,20	0,01	-1,75	0,03
	0,2384	-106,47	0,14	-2,50	0,14
	0,3193	-110,30	0,19	-3,13	0,18
	0,3884	-113,87	-0,18	-3,95	-0,22
	0,4538	-116,43	0,14	-3,92	0,10
	0,5102	-119,27	-0,31	-4,52	-0,37
	0,5608	-121,03	-0,26	-4,28	-0,09
	0,6253	-123,54	-0,06	-4,22	-0,12
	0,6787	-125,67	-0,27	-4,23	-0,33
	0,7441	-127,19	0,40	-3,16	0,34
	0,8426	-130,37	0,14	-2,42	0,11
	1,0000	-134,19	-0,06	0,00	

TABLA 5.5 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-103,39	0,02	0,00	
	0,1500	-112,41	-0,18	-2,26	-0,17
	0,2384	-117,15	0,03	-3,02	0,06
	0,3193	-121,12	0,42	-3,35	0,45
	0,3884	-125,21	-0,11	-4,33	-0,08
	0,4538	-128,46	-0,12	-4,64	-0,10
	0,5102	-131,49	-0,49	-5,13	-0,46
	0,5608	-132,99	0,30	-4,35	0,33
	0,6253	-135,88	0,19	-4,34	0,21
	0,6787	-138,48	-0,24	-4,53	-0,23
	0,7441	-140,40	0,32	-3,51	0,33
	0,8426	-144,26	-0,18	-2,94	-0,18
	1,0000	-148,41	0,01	0,00	
333,15	0,0000	-119,33	-0,07	0,00	
	0,1500	-129,89	0,08	-2,54	0,04
	0,2384	-135,54	0,39	-3,46	0,32
	0,3193	-140,99	0,13	-4,59	0,05
	0,3884	-145,69	-0,33	-5,59	-0,41
	0,4538	-149,20	-0,03	-5,61	-0,10
	0,5102	-152,63	-0,32	-6,02	-0,38
	0,5608	-155,45	-0,45	-6,14	-0,49
	0,6253	-157,90	0,35	-5,14	0,33
	0,6787	-160,51	0,28	-4,89	0,27
	0,7441	-163,51	0,18	-4,40	0,19
	0,8426	-167,71	-0,07	-3,32	-0,04
	1,0000	-172,80	-0,03	0,00	

TABLA 5.6 .- Ciclohexano (1) + Tolueno (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	- 97,45	-0,23	0,00	
	0,1301	-101,36	0,24	-0,75	0,04
	0,2431	-104,82	0,31	-1,46	0,01
	0,3093	-106,83	0,25	-1,86	-0,02
	0,3737	-108,72	0,16	-2,19	-0,04
	0,4315	-110,46	-0,03	-2,52	-0,14
	0,4975	-112,14	-0,02	-2,59	-0,02
	0,5614	-113,87	-0,21	-2,77	-0,10
	0,6296	-115,28	-0,06	-2,52	0,15
	0,7215	-117,46	-0,22	-2,38	0,08
	0,8128	-119,16	-0,24	-1,95	0,04
	0,8916	-120,51	-0,20	-1,38	-0,04
	1,0000	-121,76	0,23	0,00	
308,15	0,0000	-105,09	-0,09	0,00	
	0,1301	-110,57	0,06	-1,17	-0,08
	0,2431	-114,77	-0,08	-2,15	-0,24
	0,3093	-116,87	0,07	-2,36	-0,06
	0,3737	-118,50	0,52	-2,16	0,46
	0,4315	-121,01	-0,20	-3,02	-0,19
	0,4975	-122,65	0,12	-2,78	0,21
	0,5614	-124,57	0,00	-2,89	0,17
	0,6296	-126,35	0,03	-2,71	0,27
	0,7251	-128,97	-0,21	-2,61	0,06
	0,8128	-131,05	-0,30	-2,19	-0,07
	0,8916	-132,64	-0,26	-1,54	-0,14
	1,0000	-134,19	0,22	0,00	

TABLA 5.6 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-115,17	-0,14	0,00	
	0,1301	-120,54	0,24	-1,05	0,08
	0,2431	-125,26	0,17	-2,01	-0,04
	0,3093	-128,24	-0,23	-2,79	-0,42
	0,3737	-130,07	0,35	-2,48	0,21
	0,4315	-132,44	0,06	-2,92	0,00
	0,4975	-134,73	0,04	-3,03	0,06
	0,5614	-137,12	-0,25	-3,29	-0,15
	0,6296	-138,99	0,01	-2,90	0,18
	0,7251	-141,81	-0,02	-2,53	0,22
	0,8128	-144,36	-0,20	-2,17	0,02
	0,8916	-146,35	-0,23	-1,54	-0,10
	1,0000	-148,41	0,17	0,00	
333,15	0,0000	-131,56	-0,19	0,00	
	0,1301	-138,14	0,20	-1,21	-0,01
	0,2431	-144,27	-0,25	-2,69	-0,53
	0,3093	-146,83	0,36	-2,51	0,13
	0,3737	-149,61	0,55	-2,64	0,40
	0,4315	-152,41	0,31	-3,06	0,27
	0,4975	-155,48	0,06	-3,40	0,14
	0,5614	-158,62	-0,46	-3,90	-0,26
	0,6296	-160,88	-0,05	-3,35	0,26
	0,7251	-164,75	-0,40	-3,29	-0,02
	0,8128	-167,67	-0,30	-2,59	0,03
	0,8916	-170,19	-0,29	-1,86	-0,12
	1,0000	-172,80	0,31	0,00	

TABLA 5.7 .- Benceno (1) + Tolueno (2)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
298,15	0,0000	- 97,45	0,02	0,00	
	0,1794	- 96,24	-0,24	-0,74	-0,23
	0,2551	- 95,01	0,25	-0,40	0,27
	0,3549	- 94,31	-0,03	-0,80	0,00
	0,4176	- 93,71	-0,09	-0,90	-0,05
	0,4877	- 92,86	0,01	-0,82	0,05
	0,5612	- 91,93	0,11	-0,71	0,15
	0,6414	- 91,05	0,05	-0,72	0,08
	0,7234	- 90,15	-0,06	-0,73	-0,03
	0,7935	- 89,23	-0,03	-0,59	-0,02
	0,8687	- 88,27	-0,07	-0,47	-0,07
	1,0000	- 86,35	0,03	0,00	
308,15	0,0000	-105,69	0,00	0,00	
	0,1749	-104,29	-0,04	-0,56	-0,03
	0,2551	-103,53	-0,01	-0,70	0,00
	0,3549	-102,51	0,04	-0,79	0,05
	0,4176	-101,71	0,18	-0,69	0,18
	0,4877	-101,30	-0,17	-1,07	-0,17
	0,5612	-100,35	-0,05	-0,94	-0,06
	0,6414	- 99,34	0,00	-0,83	-0,01
	0,7234	- 98,28	0,03	-0,69	0,01
	0,7935	- 97,38	0,01	-0,57	-0,00
	0,8687	- 96,35	0,02	-0,38	0,01
	1,0000	- 94,50	-0,01	0,00	

TABLA 5.7 .- (continuación)

T/K	x_1	$(\partial V/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$		$(\partial V^E/\partial p)_T \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{TPa}^{-1}$	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
318,15	0,0000	-115,17	0,01	0,00	
	0,1749	-113,81	-0,06	-0,71	-0,03
	0,2551	-112,99	0,02	-0,83	0,05
	0,3549	-111,97	0,05	-0,98	0,06
	0,4176	-111,25	0,08	-1,01	0,08
	0,4877	-110,62	-0,08	-1,19	-0,09
	0,5612	-109,59	0,06	-1,04	0,04
	0,6414	-108,88	-0,25	-1,27	-0,28
	0,7234	-107,49	0,04	-0,84	0,00
	0,7935	-106,39	0,15	-0,57	0,11
	0,8687	-105,40	0,02	-0,47	0,00
	1,0000	-103,39	-0,03	0,00	
333,15	0,0000	-131,56	0,06	0,00	
	0,1749	-130,42	-0,16	-1,00	-0,05
	0,2551	-129,48	0,03	-1,04	-0,15
	0,3549	-128,51	-0,02	-1,29	-0,06
	0,4176	-127,78	0,02	-1,33	0,06
	0,4877	-127,03	-0,06	-1,43	-0,08
	0,5612	-126,18	-0,14	-1,48	-0,21
	0,6414	-124,90	0,05	-1,18	-0,07
	0,7234	-123,67	0,10	-0,95	-0,04
	0,7935	-122,58	0,11	-0,72	-0,02
	0,8687	-121,30	0,18	-0,36	0,09
	1,0000	-119,33	-0,11	0,00	

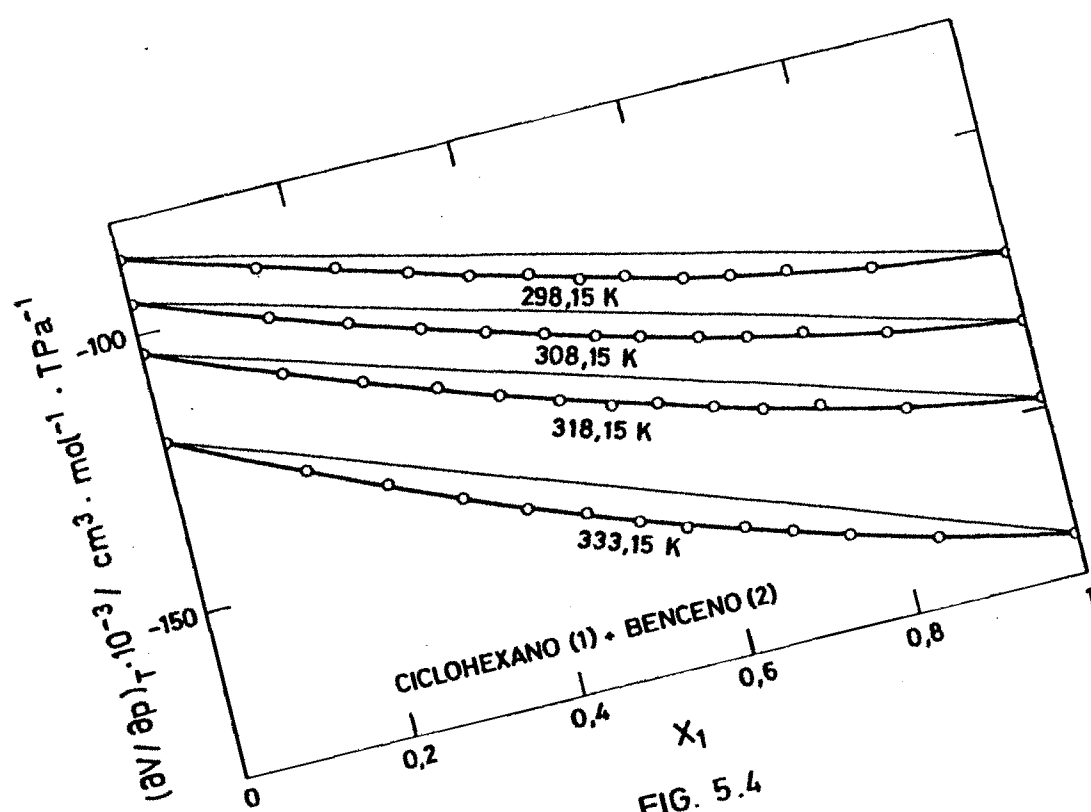


FIG. 5.4

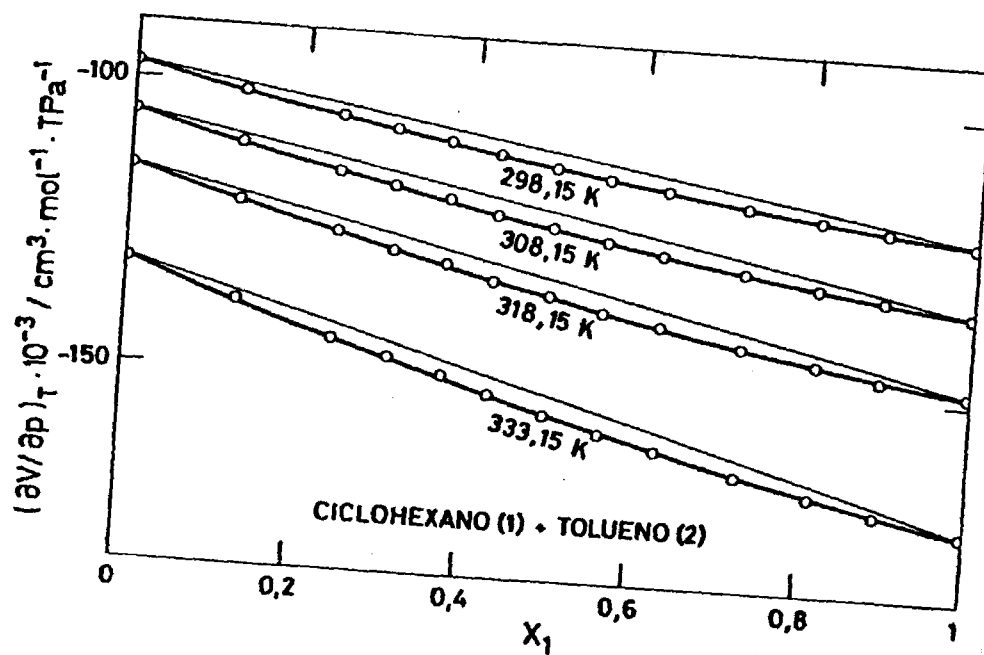


FIG. 5.5

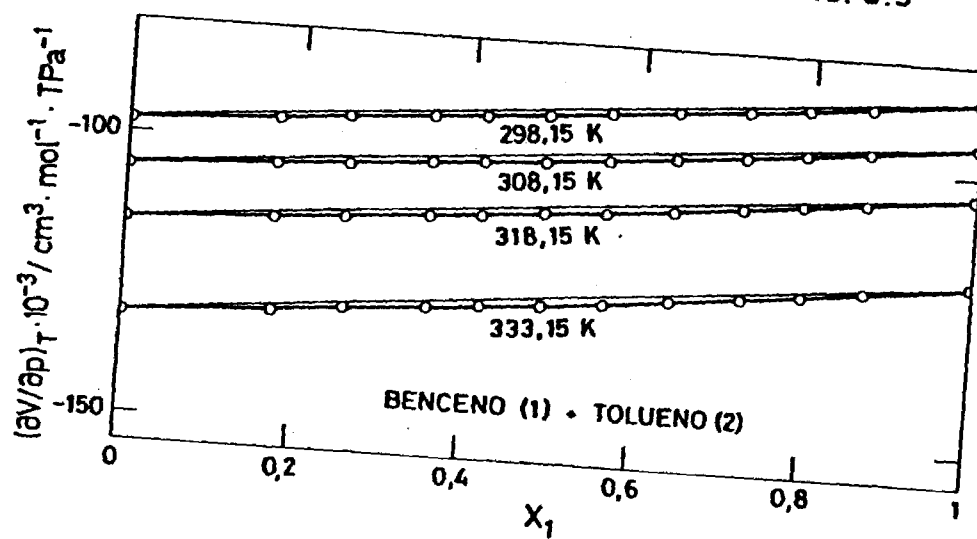


FIG. 5.6

5.4 .- FUNCIONES DE EXCESO κ_T^E Y $(\partial V^E/\partial p)_T$

La compresibilidad isotérmica de "exceso" κ_T^E , se ha calculado mediante la expresión 2.18 y los resultados obtenidos aparecen en la cuarta columna de las Tablas 5.1 a 5.3. Estos valores se han ajustado frente a la fracción molar del componente uno a polinomios del tipo 4.1 cuyos coeficientes y desviación standard se dan en la Tabla 5.9. En la quinta columna de las Tablas 5.1 a 5.3 se muestran las diferencias entre los valores de κ_T^E experimental y calculado.

En las Figuras 5.7 a 5.9 se han representado graficamente los valores de κ_T^E frente a la fracción molar siendo las curvas dibujadas las obtenidas con los coeficientes del ajuste a las diferentes temperaturas.

Para los tres sistemas medidos la función de "exceso" κ_T^E , es positiva a las cuatro temperaturas, presenta un máximo en el entorno de fracción molar $x=0,5$ y además aumenta con la temperatura para una fracción molar determinada. Para una misma temperatura y fracción molar dicha función de "exceso" es bastante mayor para el sistema ciclohexano + benceno que para el ciclohexano + tolueno. El sistema benceno + tolueno presenta un valor de κ_T^E muy pequeño, mucho menor que los anteriores, estando próximo a la idealidad.

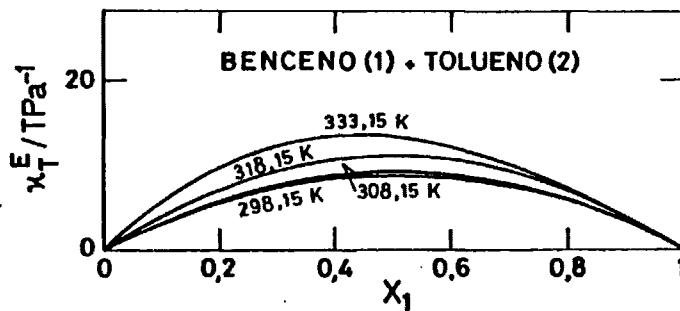
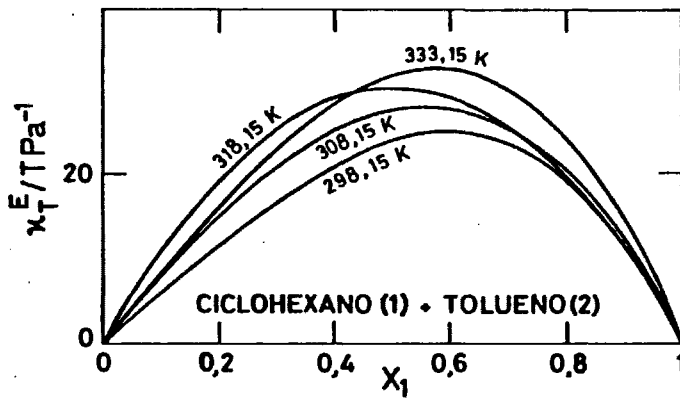
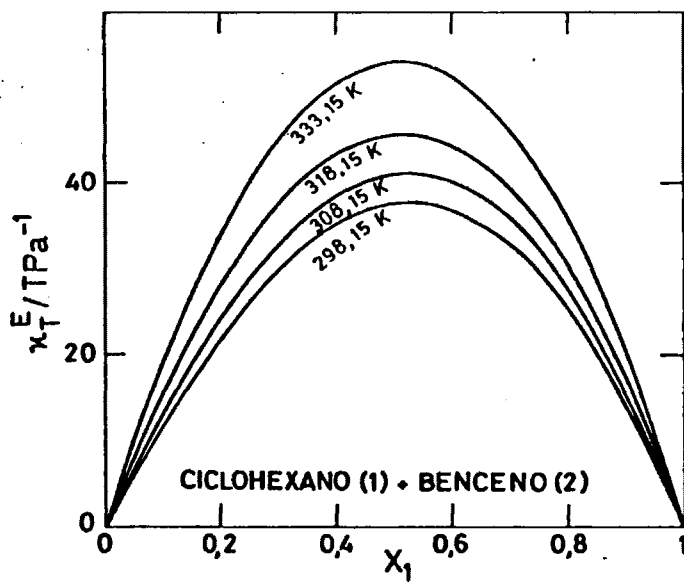
La variación del volumen molar de exceso con la presión $(\partial V^E/\partial p)_T$ se ha obtenido a partir de la ecuación 2.5; estos valores se recogen en la cuarta columna de las Tablas 5.5 a 5.7 y se han ajustado a polinomios del tipo 4.1 cuyos coeficientes y desviación standard se dan en la Tabla 5.10. La quinta columna de las Tablas 5.5 a 5.7 corresponde a las diferencias entre $(\partial V^E/\partial p)_T$ experimental y calculados.

TABLA 5.9 .- Coeficientes y desviación standard $\sigma(\kappa_T^E)$ para el ajuste de κ_T^E según la ecuación 4.1.

T/K	A_0	A_1	$\sigma(\kappa_T^E)$
Ciclohexano (1) + Benceno (2)			
298,15	150,0	17,2	1,2
308,15	164,2	20,1	2,1
318,15	182,6	11,2	2,6
333,15	217,0	8,5	2,6
Ciclohexano (1) + Tolueno (2)			
298,15	95,2	40,6	0,7
308,15	109,5	27,7	1,9
318,15	120,0	-0,1	3,1
333,15	126,1	41,4	2,2
Benceno (1) + Tolueno (2)			
298,15	35,4	3,0	1,3
308,15	36,5	1,7	0,8
318,15	44,2	-0,1	1,1
333,15	53,0	-13,1	0,9

TABLA 5.10 .- Coeficientes y desviación standard $\sigma((\partial V^E/\partial p)_T)$ para el ajuste de $(\partial V^E/\partial p)_T$ según la ecuación 4.1.

T/K	$A_0 \cdot 10^{-3}$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$\sigma \cdot 10^{-3}$
Ciclohexano (1) + Benceno (2)			
298,15	-14,98	-3,21	0,12
308,15	-16,55	-3,73	0,21
318,15	-18,61	-3,15	0,27
333,15	-22,51	-3,25	0,29
Ciclohexano (1) + Tolueno (2)			
298,15	-10,31	-4,49	0,08
308,15	-11,99	-3,14	0,21
318,15	-12,36	-3,27	0,18
333,15	-14,22	-4,84	0,25
Benceno (1) + Tolueno (2)			
298,15	- 3,50	-0,01	0,13
308,15	- 3,60	0,18	0,09
318,15	- 4,41	0,42	0,11
333,15	- 5,38	1,84	0,10



FIGS. 5.7 , 5.8 y 5.9

5.5 .- SISTEMA CICLOHEXANO + BENCENO: COMPRESIBILIDADES Y CAPACIDADES CALORÍFICAS

A partir de nuestras medidas de κ_T se pueden obtener los valores de la compresibilidad adiabática κ_s , según la relación

$$\kappa_T = \kappa_s + \alpha^2 TV / C_p \quad (5.4)$$

donde V es el volumen de líquido, α la expansibilidad y C_p la capacidad calorífica a presión constante.

Una vez obtenido κ_s es posible calcular la capacidad calorífica a volumen constante C_v , y el cociente de capacidades caloríficas γ , mediante las expresiones

$$C_v = C_p \kappa_s / \kappa_T \quad (5.5)$$

$$\gamma = C_p / C_v \quad (5.6)$$

Las funciones de exceso se obtienen por diferencia entre el valor de la magnitud para la mezcla y el que tendría si el sistema fuera ideal

$$C_p^E = C_p - x_1 C_{p1} - x_2 C_{p2} \quad (5.7)$$

$$C_v^E = C_v - x_1 C_{v1} - x_2 C_{v2} \quad (5.8)$$

$$\kappa_s^E = \kappa_s - \phi_1 \kappa_{s1} - \phi_2 \kappa_{s2} \quad (5.9)$$

siendo ϕ_i las fracciones en volumen definidas por la ecuación 2.20.

En la expresión 5.4 observamos que para el cálculo de κ_s es necesario conocer α y C_p . Ambos los hemos obtenidos de la bibliografía para el sistema ciclohexano + benceno. Para los dos restantes sistema

no se han encontrado datos fiables de C_p por lo que no hemos calculado ninguna de las magnitudes citadas en este apartado.

La expansibilidad para las sustancias puras y para las mezclas se ha obtenido a partir de los datos de Wood y col.^{83, 91}.

La capacidad calorífica a presión constante ha sido obtenida para las sustancias puras por interpolación a partir de las medidas de Moelwyn-Hughes y Thorpe⁶⁶ para el ciclohexano, y de las de Staveley y col.⁴ para el benceno. Medidas de C_p para el sistema ciclohexano + benceno han sido hechas por varios autores^{64, 92} pero solo a 298,15 K.

Elliot y Wormald⁹³ han medido recientemente la entalpía de exceso H^E de este sistema a siete temperaturas diferentes entre 280,15 y 393,15 K. De estas medidas se puede obtener la función de exceso $C_p^E \equiv \partial H^E / \partial T$.

A partir de las ecuaciones propuestas por Elliot y Wormald se ha calculado H^E para 19 fracciones molares a las siete temperaturas. Estos valores se han representado gráficamente frente a la temperatura para cada fracción molar ajustándose a continuación a una ecuación polinómica del tipo

$$H^E = \sum_{i=0}^n A_i T_i^i \quad (5.10)$$

Seguidamente se ha calculado la pendiente de la curva $\partial H^E / \partial T \equiv C_p^E$ a nuestras cuatro temperaturas. Por último para cada temperatura se han ajustado los valores de C_p^E para las 19 fracciones molares a ecuaciones del tipo 4.1 obteniendo las siguientes ecuaciones de ajuste

$$\begin{aligned} 298,15 \text{ K} \quad C_p^E &= x_1 x_2 \{ -12,333 + 1,583(2x_1 - 1) - 0,050(2x_1 - 1)^2 \} \\ 308,15 \text{ K} \quad C_p^E &= x_1 x_2 \{ -11,378 + 1,292(2x_1 - 1) - 1,356(2x_1 - 1)^2 \} \\ 318,15 \text{ K} \quad C_p^E &= x_1 x_2 \{ -10,904 + 1,037(2x_1 - 1) - 1,132(2x_1 - 1)^2 \} \\ 333,15 \text{ K} \quad C_p^E &= x_1 x_2 \{ -10,205 + 0,655(2x_1 - 1) - 0,773(2x_1 - 1)^2 \} \end{aligned} \quad (5.11)$$

De esta forma y mediante la ecuación 5.7 se puede conocer el valor de C_p de la mezcla para todo el rango de fracciones molares. A 298,15 K los valores obtenidos resultaron ser concordantes con los medidos directamente por D'Arcy y col.⁹² y Grolier y col.⁶⁴.

En la Tabla 5.11 se han recopilado los resultados obtenidos de κ_s , C_v y γ a las cuatro temperaturas. Los valores de κ_s y C_v se ajustaron a polinomios del tipo 4.3 dándose en la Tabla 5.12 los coeficientes del ajuste.

Las correspondientes funciones de exceso C_v^E y κ_s^E que se recogen para las distintas fracciones molares en la Tabla 5.11 se han calculado mediante las ecuaciones 5.8 y 5.9. Dichos valores se ajustaron a polinomios del tipo 4.1 cuyos coeficientes se dan en la Tabla 5.13. Con estos coeficientes se han dibujado las líneas de trazo continuo de las Figuras 5.11 y 5.12 que representan los valores de κ_s^E y C_v^E calculados a las cuatro temperaturas.

Se observa que para cualquier fracción molar la compresibilidad adiabática de exceso aumenta con la temperatura mientras que la capacidad calorífica de exceso a volumen constante disminuye con ella. Todas las curvas presentan un máximo o mínimo en el entorno de fracción molar $x=0,5$.

En la Figura 5.13 se han representado las funciones de exceso κ_T^E , κ_s^E y C_v^E a 298,15 K obtenidas por nosotros comparándolas con las de otros autores. La concordancia para las tres funciones de exceso es excelente.

TABLA 5.11 .- Ciclohexano (1) + Benceno (2)

T K	x_1	κ_s	C_v	γ	κ_s^E	C_v^E
		TPa ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹		TPa ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
298,15	0,0000	671,1	93,95	1,439	0	0
	0,1500	706,2	95,93	1,426	10,5	-0,80
	0,2384	725,2	97,26	1,418	15,8	-1,12
	0,3193	741,3	98,55	1,412	19,7	-1,34
	0,3884	753,9	99,71	1,407	22,3	-1,47
	0,4538	764,9	100,84	1,403	24,0	-1,55
	0,5102	773,5	101,86	1,400	24,8	-1,59
	0,5608	780,5	102,79	1,397	25,0	-1,59
	0,6253	788,5	104,02	1,394	24,4	-1,56
	0,6787	794,2	105,08	1,391	23,1	-1,50
	0,7441	800,0	106,43	1,389	20,6	-1,37
	0,8426	806,5	108,61	1,385	14,7	-1,03
	1,0000	810,4	112,55	1,381	0	0
308,15	0,0000	728,9	95,78	1,432	0	0
	0,1500	769,0	98,14	1,417	11,9	-0,73
	0,2384	790,6	99,67	1,410	18,0	-1,01
	0,3193	809,0	101,13	1,403	22,6	-1,19
	0,3884	823,3	102,44	1,398	25,6	-1,30
	0,4538	835,8	103,70	1,394	27,5	-1,37
	0,5102	845,5	104,83	1,391	28,5	-1,40
	0,5608	853,5	105,86	1,388	28,6	-1,41
	0,6253	862,5	107,21	1,385	27,9	-1,38
	0,6787	869,0	108,36	1,382	26,5	-1,32
	0,7441	875,6	109,82	1,380	23,6	-1,19
	0,8426	882,8	112,14	1,377	16,8	-0,89
	1,000	886,9	116,24	1,374	0	0

TABLA 5.11 .- (continuación)

161

T K	x_1	κ_s TPa ⁻¹	C_v J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	γ	κ_s^E TPa ⁻¹	C_v^E J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
318,15	0,0000	791,6	97,71	1,425	0	0
	0,1500	838,7	100,48	1,409	14,9	-0,59
	0,2384	863,7	102,21	1,401	21,7	-0,84
	0,3191	884,5	103,85	1,394	26,5	-1,01
	0,3884	900,7	105,30	1,389	29,5	-1,12
	0,4538	914,7	106,69	1,385	31,2	-1,20
	0,5102	925,7	107,92	1,381	31,9	-1,23
	0,5608	934,7	109,05	1,379	31,8	-1,24
	0,6253	944,9	110,52	1,376	30,6	-1,22
	0,6787	952,3	111,77	1,373	28,8	-1,17
	0,7441	960,0	113,35	1,371	25,5	-1,06
	0,8426	968,9	115,83	1,368	18,1	-0,79
	1,0000	976,1	120,17	1,364	0	0
333,15	0,0000	901,1	100,96	1,416	0	0
	0,1500	960,7	104,32	1,398	19,5	-0,42
	0,2384	991,6	106,36	1,388	28,4	-0,60
	0,3193	1017,1	108,26	1,381	34,4	-0,74
	0,3884	1036,8	109,90	1,376	38,0	-0,82
	0,4538	1053,6	111,48	1,371	39,9	-0,89
	0,5102	1066,6	112,86	1,377	40,4	-0,92
	0,5608	1077,2	114,12	1,365	40,0	-0,93
	0,6253	1089,2	115,75	1,361	38,2	-0,92
	0,6787	1097,9	117,13	1,359	35,7	-0,89
	0,7441	1106,9	118,84	1,357	31,2	-0,81
	0,8426	1117,2	121,52	1,353	21,7	-0,61
	1,0000	1125,6	126,08	1,350	0	0

TABLA 5.12 .- Coeficientes del ajuste de κ_s y C_v según la ecuación 4.3 para el sistema Ciclohexano (1) + Benceno (2).

Función	A_0	A_1	A_2	A_3
$T = 298,15 \text{ K}$				
κ_s/TPa^{-1}	671,01	246,85	-72,67	-34,82
$C_v/\text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	93,991	12,127	6,322	
$T = 308,15 \text{ K}$				
κ_s/TPa^{-1}	728,86	281,70	-83,87	39,78
$C_v/\text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	95,815	14,777	5,562	
$T = 318,15 \text{ K}$				
κ_s/TPa^{-1}	791,53	335,57	-133,50	-17,55
$C_v/\text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	97,762	17,346	4,964	
$T = 333,15 \text{ K}$				
κ_s/TPa^{-1}	901,03	429,25	-205,85	1,16
$C_v/\text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	101,025	21,331	3,633	

TABLA 5.13 .- Coeficientes del ajuste de κ_S^E y C_V^E según la ecuación 4.1 para el sistema Ciclohexano (1) + Benceno (2)

Función	Λ_0	Λ_1
T = 298,15 K		
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	98,18	20,99
$C_V^E / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	-6,575	-0,999
T = 308,15 K		
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	112,32	24,33
$C_V^E / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	-5,814	-0,731
T = 318,15 K		
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	127,06	14,16
$C_V^E / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	-5,049	-0,967
T = 333,15 K		
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	160,69	7,52
$C_V^E / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	-3,755	-0,954

170

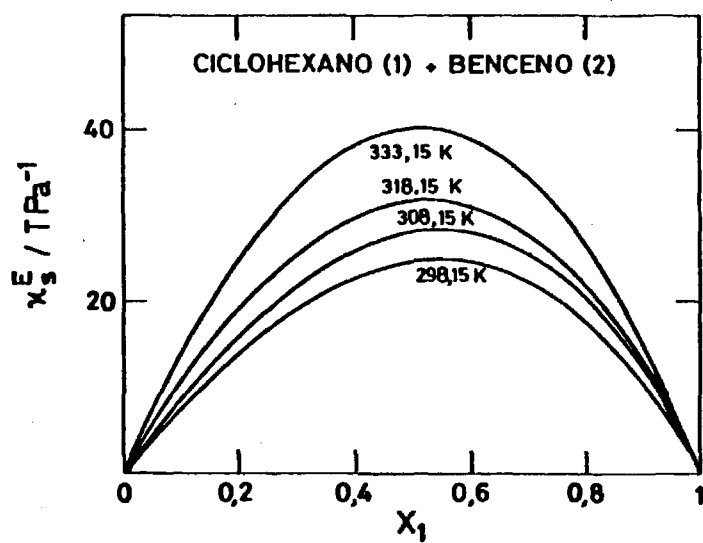


FIG. 5.11

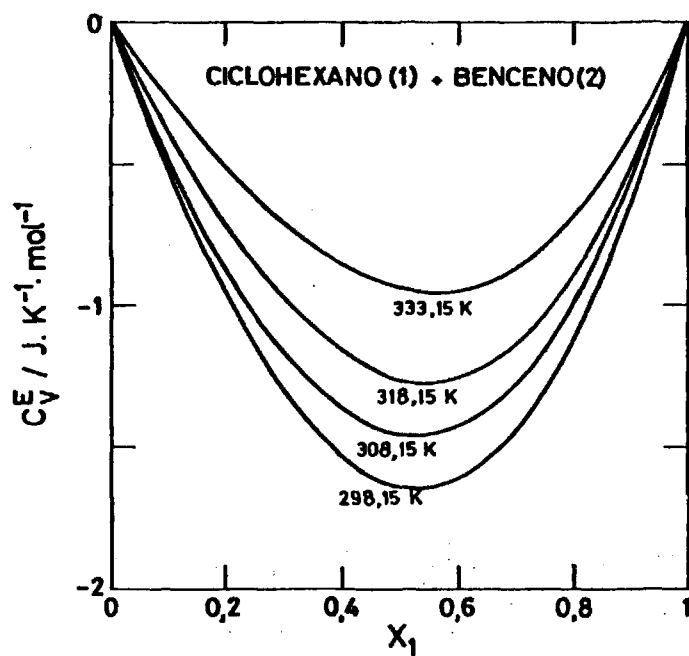


FIG. 5.12

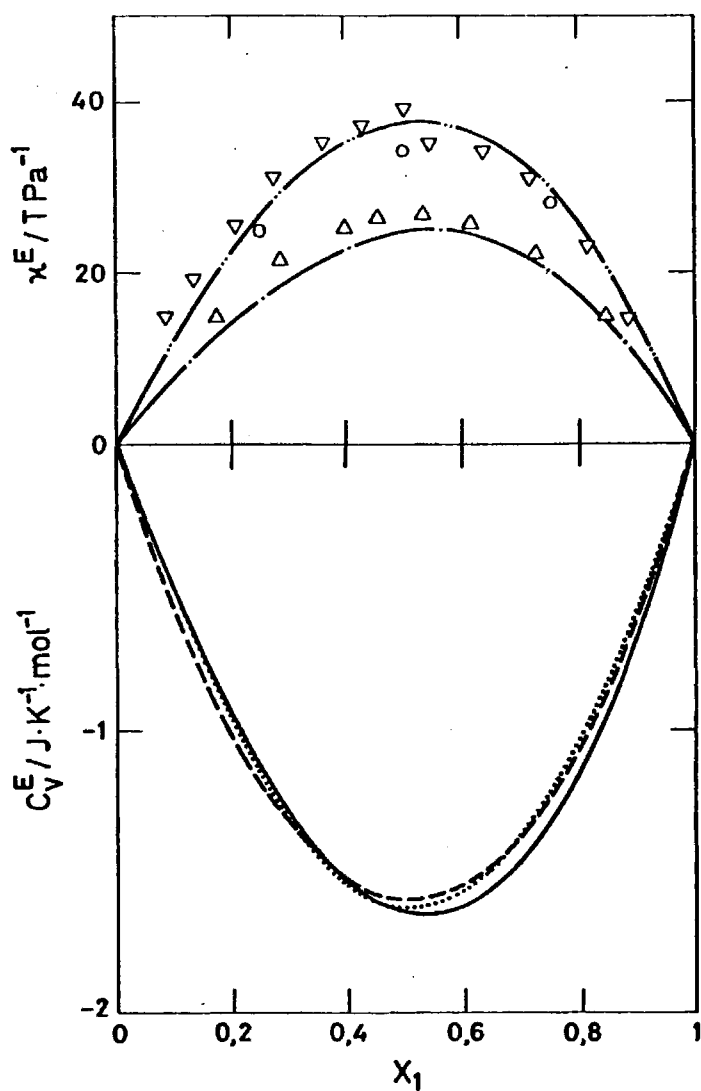


FIG. 5.13 .- Comparación de los valores obtenidos para las funciones de exceso κ_T^E , κ_S^E y C_V^E con la Bibliografía a 298,15 K para el sistema Ciclohexano(1) + Benceno(2). κ_T^E :——, calculada mediante la ecuación 4.1 con los coeficientes de la Tabla 5.9; ∇ , Ewing y col.²⁸; \circ , Holder y Whalley²⁵. κ_S^E :——, calculada mediante la ecuación 4.1 con los coeficientes de la Tabla 5.13; Δ , Kiyohara y col.¹⁵. C_V^E :——, calculada mediante la ecuación 4.1 con los coeficientes de la Tabla 5.13; ———, Kiyohara y col.¹⁵; , Grolier y col.⁶⁴

CAPITULO VI

TEORIA DE FLORY

6.1 .- INTRODUCCION

En el presente capítulo se realiza un estudio de la teoría de Flory y su aplicación a las medidas experimentales de este trabajo.

Flory y col.^{50, 57, 94} obtienen una ecuación de estado comparativamente simple, apropiada para líquidos puros de moléculas lineales. La misma ecuación la adaptan posteriormente a mezclas de hidrocarburos y de moléculas de diferente forma y tamaño, manteniendo la misma forma que para líquidos puros.

Esta teoría contiene bastantes ideas de las teorías precedentes, pues obtienen una ecuación de estado análoga a la de Eyring y Hirschfelder³⁴, asume las ideas de los grados de libertad de Prigogine^{56, 95} y su tratamiento de las moléculas lineales; por último en su aplicación a mezclas la teoría de Flory adopta algunos principios del teorema de estados correspondientes.

6.2 .- ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFELDER Y GRADOS DE LIBERTAD DE PRIGOGINE.

A partir del modelo de celda³⁴⁻⁴⁶ y mediante un potencial de esferas rígidas, Eyring y Hirschfelder obtienen la ecuación de estado siguiente

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \{\tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1)\} - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (6.1)$$

donde las magnitudes reducidas \tilde{p} , \tilde{v} y \tilde{T} vienen definidas por

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= v/v^* \\ \tilde{T} &= T/T^* = 2v^*kT/a(T) \\ \tilde{p} &= p/p^* = 2v^{*2}p/a(T) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Este modelo ha sido criticado por varios autores^{96,97} puesto que si bien mejora las teorías anteriores al suponer no nulo el volumen de exclusión, concede una elevada dependencia de la energía con el volumen.

Por otra parte Prigogine⁵⁶ amplía el modelo de celda para aplicarlo a moléculas lineales. Estas las supone divididas en r elementos. Los elementos no tienen porque ser los grupos $-CH_2-$ de la misma. Considera que la molécula puede ser tratada como un conjunto de r centros puntuales, cada uno de los cuales está sujeto a un sistema de fuerzas centrales ejercidas por las moléculas vecinas. El criterio para la existencia de una red es que la distancia media entre centros puntuales vecinos sea aproximadamente el mismo, independientemente de que los centros pertenezcan ó no a la misma molécula. Si llamamos a , a la distancia media entre dos elementos vecinos pertenecientes a diferentes moléculas y d , a la distancia entre dos sucesivos elementos de la misma molécula,

cula debe cumplirse

$$a \approx d \approx r^*$$

en la cual a es una función de la temperatura mientras que d y r^* son constantes moleculares.

Despreciando las interacciones entre segmentos que no sean ve cinos, en el cero absoluto se cumple $a = r^*$, donde todas las moléculas están perfectamente ordenadas en una red regular. Sin embargo a , aumenta con la temperatura y puesto que las moléculas no se expanden la red que dará gradualmente distorsionada. Prigogine supone entonces que las imperfecciones de la red pueden ser ignoradas si el volumen de expansión es pequeño.

Prigogine y col.⁹⁵ consideran que los grados de libertad de la molécula pueden ser separados inequívocamente en internos (los intra moleculares) y externos (los intermoleculares). Los primeros no estarían afectados por las moléculas vecinas en el líquido, dependiendo de las fuerzas de valencia, mientras que los externos, debido a la interacción con las moléculas vecinas dependerían de las fuerzas intermoleculares y por tanto solo éstos últimos entrarían en la función de partición. El criterio para que una coordenada se considere externa o interna, es si un cambio de la misma da o no lugar a una distribución diferente de la molécula.

Si llamamos $3c$ al número de grados externos de libertad por segmento, el número total de grados externos para una molécula de r segmentos será

$$3rc = 3(rc_m + c_e) \quad (6.3)$$

en la cual c_m son los grados de libertad correspondientes a los segmentos internos y c_e a los terminales. Además suponen que c no depende ni de la temperatura ni de volumen.

6.3 .- FUNCION DE PARTICION Y ECUACION DE ESTADO DE FLORY

Para un sistema unidimensional compuesto por N partículas de longitud l^* y distribuidas en un espacio de longitud L , según las ideas de Tonks⁹⁸ el n° de configuraciones permitidas para este sistema sería

$$\Omega = (L - Nl^*)^N / N! \approx \{(1 - l^*)e\}^N \quad (6.3)$$

donde $l = L/N$ es el espacio ocupado por partícula.

La integral de configuración puede ser escrita como

$$Q = \int \dots \int \exp\{-E(x)/kT\} dx \quad (6.4)$$

en la cual x_1, x_2, \dots, x_n serían las coordenadas de configuración en el espacio unidimensional y $dx = dx_1, dx_2, \dots, dx_n$.

Ampliando el razonamiento a tres dimensiones se obtiene para este sistema la integral de configuración^{98, 99}.

$$Q = \{\gamma e^3 (v^{1/3} - v^{*1/3})^3\}^N \exp(-E_0/kT) \quad (6.5)$$

en la cual γ es un factor geométrico que establece la relación $(\gamma v^*)^{1/3} = l^*$ y $(\gamma v)^{1/3} = 1$. E_0 es la energía intermolecular "media" definida formalmente mediante las ecuaciones 6.4 y 6.5.

Con objeto de obtener una formulación que no esté limitada a moléculas esféricas y pueda ser adaptada al tratamiento de moléculas de diferente tamaño, Flory y col.^{50, 94} suponen la molécula dividida en

r segmentos o elementos. El segmento no está explícitamente definido y su definición puede adaptarse a las circunstancias. En general el segmento no corresponderá a una unidad repetitiva; por ejemplo para los n -alcanos $r \neq n$. Sin embargo, especifican que r será lineal con n para series homólogas y definen el volumen neto de la molécula como

$$V^* = v^* r \quad (6.6)$$

siendo v^* el volumen neto por segmento.

A continuación y siguiendo las ideas de Prigogine, Flory y col. introducen el parámetro c en la función de partición con lo que obtienen para moléculas esféricas

$$Z = Z_{\text{comb}} \{ \gamma (v^{1/3} - v^{*1/3})^3 \}^{rNc} \exp(-E_0/kT) \quad (6.7)$$

En esta función de partición Z_{comb} es el factor combinatorial que engloba a la entropía comunal e^{3N} y expresa el número de modos de colocarse los segmentos de N moléculas en los rN sitios posibles. Se supone que Z_{comb} es independiente del volumen y de la temperatura por lo que junto con γ^{rNc} se perdería en los procesos de derivación para deducir la ecuación de estado o en las diferencias con respecto a los componentes puros para el caso de mezclas.

Por otra parte la energía que da la teoría de celda ha sido criticada^{96, 97} por suponerla demasiado dependiente del volumen. Hildebrand y Scott^{96, 100} consideran que la energía puede ser expresada mediante la forma sugerida por Frank¹⁰¹

$$E_0 = - \text{constante}/V^m \quad (6.8)$$

donde m es una constante generalmente entre 1 y 1,5 para los líquidos

no polares. Flory y col. suponen una dependencia de la energía con el volumen de tipo Van der Waals por lo que hacen $m=1$. A la vez expresan la energía intermolecular por par de contactos como $-\eta/v$ por lo que la energía intermolecular por segmento será $-s\eta/2v$ y para la molécula

$$E_0 = -Nrs\eta/2v \quad (6.9)$$

en la cual s es el número de sitios de contacto por segmento, η una constante característica de la energía de interacción de un par de sitios de contacto y v el volumen por segmento.

Sustituyendo la ecuación 6.9 en la 6.7 y utilizando las siguientes magnitudes reducidas

$$\tilde{v} = v/v^* \quad (6.10)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = 2v^*ckT/s\eta \quad (6.11)$$

$$\tilde{p} = p/p^* = 2pv^{*2}/s\eta \quad (6.12)$$

se obtiene para la función de partición la siguiente expresión

$$Z = Z_{\text{comb}}(\gamma v^*)^{rNc} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3rNc} (\exp rNc/\tilde{v}\tilde{T}) \quad (6.13)$$

y para la ecuación de estado expresada en forma reducida

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3} - 1) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (6.14)$$

Vemos pues, que la ecuación de estado obtenida por Flory es idéntica a la dada por Eyring y Hirschfelder. Sin embargo aunque p^* y v^* están definidas por igual en ambas ecuaciones (con $a(T)=s\eta$), en la definición de T^* Flory introduce el parámetro c . Las diferencias desaparecen si s hace $c=1$.

6.4 .- FORMULACION PARA MEZCLAS BINARIAS

La teoría de Flory ha sido aplicada por los mismos autores a mezclas binarias de n -alcanos y de éstos con moléculas pequeñas no polares. Para adaptarla a mezclas hacen las dos siguientes suposiciones

- a) Aditividad de los volúmenes netos de los componentes
- b) La energía intermolecular depende del área de superficie de contacto entre las moléculas

Además como el segmento no ha sido especificado se suponen segmentos de igual tamaño para las dos sustancias de modo que los volúmenes netos por segmento sean iguales para los dos componentes

$$v_1^* = v_2^* = v^*$$

Flory y col.⁵⁰ definen para las mezclas las siguientes magnitudes

Fracción molar

$$x_i = N_i / (N_1 + N_2) = N_i / N \quad (6.15)$$

Volumen neto por molécula

$$V^* = x_1 v_1^* + x_2 v_2^* \quad (6.16)$$

Número medio de segmentos

$$\bar{r} = x_1 r_1 + x_2 r_2 = (N_1 r_1 + N_2 r_2) / N \quad (6.17)$$

Fracción de segmentos

$$\phi_i = x_i r_i / \bar{r} = x_i v_i^* / (x_1 v_1^* + x_2 v_2^*) \quad (6.18)$$

donde se ha tenido en cuenta la ecuación 6.6 y que $v_1^* = v_2^* = v^*$

Parámetro c

$$c = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2 = (x_1 r_1 c_1 + x_2 r_2 c_2) / \bar{r} \quad (6.19)$$

Número de sitios de contacto por segmento

$$s = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2 = (x_1 r_1 s_1 + x_2 r_2 s_2) / \bar{r} \quad (6.20)$$

Fracción de sitios o fracción de superficie

$$\theta_i = \phi_i s_i / (\phi_1 s_1 + \phi_2 s_2) = s_i r_i N_i / s N \bar{r} \quad (6.21)$$

Sea A_{ij} el número de pares de contacto entre las especies i y j y η_{ij}/v la energía asociada a cada par. Entonces

$$-E_0 = (A_{11}\eta_{11} + A_{22}\eta_{22} + A_{12}\eta_{12}) / 2v \quad (6.22)$$

La superficie de las moléculas debe permanecer constante por lo que deberá cumplirse

$$\begin{aligned} 2A_{11} + A_{12} &= s_1 r_1 N_1 \\ 2A_{22} + A_{12} &= s_2 r_2 N_2 \end{aligned} \quad (6.23)$$

con lo que la energía intermolecular quedará

$$-E_0 = (s_1 r_1 N_1 \eta_{11} + s_2 r_2 N_2 \eta_{22} - A_{12} \Delta\eta) / 2v \quad (6.24)$$

en la cual

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \quad (6.25)$$

Si suponemos una mezcla al azar

$$A_{12} = s_1 r_1 N_1 \theta_2 = s_2 r_2 N_2 \theta_1 \quad (6.26)$$

Sustituyendo 6.26 en 6.24 y teniendo en cuenta la definición de fracción de sitios, obtenemos la siguiente energía intermolecular para la mezcla

$$-E_0/\bar{r}N = (s/2v)(\theta_1\eta_{11} + \theta_2\eta_{22} - \theta_1\theta_2\Delta\eta) \quad (6.27)$$

Las presiones características de los componentes puros según la ecuación 6.12 son

$$p_1^* = s_1\eta_{11}/2v^{*2} \quad \text{y} \quad p_2^* = s_2\eta_{22}/2v^{*2} \quad (6.28)$$

Por analogía, Flory define el parámetro X_{12} como

$$X_{12} = s_1\Delta\eta/2v^{*2} \quad (6.29)$$

con lo que la energía de la mezcla queda

$$-E_0/\bar{r}N = p^*v^*/\bar{v} = ckT^*/\bar{v} \quad (6.30)$$

y en la cual p^* representa la presión característica de la mezcla que viene expresada en función de las presiones características de los componentes puros mediante

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* + \phi_1\phi_2 X_{12} \quad (6.31)$$

A partir de 6.19, 6.30 y 6.31 se puede obtener la temperatu-ra característica de la mezcla T^* en función de p^* , llegando a la si-guiente expresión

$$1/T^* = (\phi_1 p_1^*/T_1^* + \phi_2 p_2^*/T_2^*)/(\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1\phi_2 X_{12}) \quad (6.32)$$

en la cual las temperaturas características T_1^* y T_2^* se han definido se-gún la ecuación 6.11.

Con este desarrollo la ecuación de estado para mezclas se man

tiene idéntica que para las sustancias puras si bien las variables V^* , p^* y T^* dependerán de la composición a través de las ecuaciones 6.16, 6.31 y 6.32.

6.5.- OBTENCION DE LOS PARAMETROS PARA LIQUIDOS PUROS

6.5.1 .- Deducción teórica

Resolviendo la ecuación de estado 6.14, primero para \tilde{T} y luego para \tilde{p} , derivando las expresiones resultantes respecto a \tilde{T} a $p=\text{cte}$ y respecto a \tilde{p} a $T=\text{cte}$ respectivamente y eliminando \tilde{T} en cada caso se obtiene

$$(\alpha T)^{-1} = 1/3(\tilde{v}^{1/3}-1) - 1 + 2\tilde{p}\tilde{v}^2/(\tilde{p}\tilde{v}^2+1) \quad (6.33)$$

$$(\kappa_T p)^{-1} = \{1/3(\tilde{v}^{1/3}-1) - 1\}(1 + 1/\tilde{p}\tilde{v}^2) + 2 \quad (6.34)$$

donde α y κ son los coeficientes de expansibilidad y de compresibilidad expresados mediante las ecuaciones

$$\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p \quad (6.35)$$

$$\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$$

las ecuaciones 6.14, 6.33 y 6.34 se pueden extrapolar a $p=0$, tomando la siguiente forma

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3}-1)/\tilde{v}^{4/3} \quad (6.36)$$

$$\alpha T = 3(\tilde{v}^{1/3}-1)/\{1 - 3(\tilde{v}^{1/3}-1)\} \quad (6.37)$$

$$\kappa_T = 3(\tilde{v}^{1/3}-1)\tilde{v}^2/\{1 - 3(\tilde{v}^{1/3}-1)\}p^* \quad (6.38)$$

Esta última ecuación se puede simplificar introduciendo la 6.37 con lo que queda

$$\kappa_T = \alpha T \tilde{v}^2 / p^* \quad (6.39)$$

de la ecuación 6.37 podemos despejar $\tilde{v}^{1/3} - 1$ en función de α y T

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \alpha T / 3(1 + \alpha T) \quad (6.40)$$

la cual permite obtener \tilde{v} a partir de T y α a $p=0$

Una vez calculado \tilde{v} , se puede conocer \tilde{T} a partir de la ecuación 6.36 y mediante la ecuación 6.11 obtenemos T^* . Por otra parte, el volumen neto por molécula V^* , se puede obtener a partir de la ecuación 6.10, ya que esta se puede expresar en función del volumen molar

$$\tilde{v} = v/v^* = M/\rho V^* \quad (6.41)$$

en la cual M/ρ es el volumen molar de la sustancia.

Por último la presión característica p^* se puede calcular mediante la ecuación 6.39 a partir de medidas de la compresibilidad isotérmica.

Vemos pues que esta teoría se puede estudiar conociendo tan solo tres magnitudes, la expansibilidad, la compresibilidad isotérmica y el volumen molar.

6.5.2 .- Coeficiente de expansibilidad

Esta magnitud se ha obtenido por interpolación de los datos bibliográficos para las siguientes sustancias: para el ciclohexano, a partir de los datos de Wood y Gray⁹¹; para el benceno, de las medidas de Wood y Brusie⁹¹ y para el *n*-hexano y *n*-octano mediante las ecuaciones dadas por Orwoll y Flory⁵⁷.

En cuanto al tolueno y los restantes *n*-alcanos, el coeficiente de expansibilidad se ha obtenido a partir de las medidas de la densidad existentes en la bibliografía a diferentes temperaturas. Para ello se ha tenido en cuenta la relación entre α y ρ

$$\alpha = V^{-1} (\partial V / \partial T)_p = -\rho^{-1} (\partial \rho / \partial T)_p \quad (6.42)$$

Las medidas de la densidad fueron obtenidas de las Tablas A.P.I.⁵⁹ y se ajustaron frente a la temperatura, calculandose α a presión ordinaria. Los resultados obtenidos de α presentan desviaciones similares a las medidas directas de diferentes investigadores. En la primera columna de la Tabla 6.1 se dan los valores obtenidos de α para todas las sustancias utilizadas.

6.5.3 .- Cálculo de V^* , T^* y p^*

Para el cálculo de estas magnitudes características es preciso conocer α , κ_T y el volumen molar.

Las medidas de α se obtuvieron como se indica en el apartado anterior. Los valores de κ_T , que se recogen en la segunda columna de la Tabla 6.1 son la media de las medidas realizadas en este trabajo que se dan en las Tablas 3.3 y 3.7. El volumen molar que aparece en la tercera columna de la mencionada Tabla 6.1 se ha obtenido a partir de los pesos moleculares y de las densidades de las sustancias medidas por nosotros y que recogen en la Tabla 3.1. En las tres siguientes columnas se dan los valores de V^* , T^* y p^* obtenidos tal como se indica en el apartado 6.5.1, mediante las ecuaciones 6.41, 6.11 y 6.39 respectivamente.

TABLA 6.1.-Parámetros de la teoría de Flory para las sustancias puras.

T/K	Sust.	$\alpha \cdot 10^3$ K ⁻¹	κ_T TPa ⁻¹	V cm ³ . mol ⁻¹	V* cm ³ . mol ⁻¹	T* K	P* J.cm ⁻³
298,15	C	1,217	1119,7	108,75	84,26	4720	539,8
	B	1,223	966,0	89,41	69,22	4709	629,8
	T	1,071	911,5	106,91	84,71	5041	557,9
	C ₆	1,385	1672,6	131,54	99,53	4439	431,2
	C ₇	1,246	1440,2	147,40	113,73	4666	433,3
	C ₈	1,158	1280,3	163,51	127,82	4840	441,3
	C ₉	1,095	1177,2	179,55	141,73	4982	445,1
	C ₁₀	1,050	1095,1	195,89	155,73	5094	452,3
	C ₁₂	0,980	986,8	228,59	183,81	5290	457,9
	C ₁₃	0,951	944,5	244,92	197,90	5380	459,8
	C ₁₄	0,920	912,6	261,33	212,28	5483	455,5
	C ₁₅	0,906	888,2	277,67	226,09	5531	458,7
308,15	C	1,250	1218,9	110,09	84,38	4739	537,9
	B	1,244	1044,0	90,52	69,44	4750	623,9
	T	1,083	978,0	108,07	84,98	5091	551,5
	C ₆	1,428	1844,0	133,39	99,71	4459	427,1
	C ₇	1,275	1569,0	149,29	114,01	4695	429,3
	C ₈	1,185	1386,4	165,42	128,03	4864	439,7
	C ₉	1,111	1268,1	181,52	142,11	5024	440,5
	C ₁₀	1,062	1176,3	197,92	156,19	5145	446,3
	C ₁₂	0,992	1052,3	230,81	184,22	5333	456,0
	C ₁₃	0,963	1011,4	247,24	198,31	5421	456,1
	C ₁₄	0,935	972,7	263,76	212,58	5510	456,0
	C ₁₅	0,917	941,2	280,19	226,53	5571	459,3

TABLA 6.1.- (Continuación)

T/K	Sust.	$\alpha \cdot 10^3$ K ⁻¹	κ_T TPa ⁻¹	V cm ³ . mol ⁻¹	V* cm ³ . mol ⁻¹	T* K	P* J.cm ⁻³
318,15	C	1,282	1331,1	111,50	84,56	4764	532,8
	B	1,268	1128,0	91,66	69,66	4788	619,3
	T	1,094	1054,1	109,26	85,28	5142	542,2
	C ₆	1,478	2033,4	135,33	99,87	4475	424,7
	C ₇	1,312	1712,0	151,23	114,19	4714	427,6
	C ₈	1,213	1504,1	167,42	128,28	4489	437,0
	C ₉	1,130	1366,0	183,63	142,52	5060	436,9
	C ₁₀	1,075	1264,9	200,03	156,63	5189	441,0
	C ₁₂	1,004	1126,8	233,08	184,67	5378	451,6
	C ₁₃	0,976	1082,3	249,61	198,71	5460	452,7
	C ₁₄	0,949	1038,6	266,23	212,93	5544	454,4
	C ₁₅	0,929	1008,2	282,76	226,95	5609	455,1
333,15	C	1,331	1520,1	113,68	84,85	4805	523,6
	B	1,313	1277,0	93,44	69,93	4834	611,6
	T	1,113	1183,9	111,12	85,77	5219	525,6
	C ₆	1,569	2384,4	138,50	100,07	4491	419,9
	C ₇	1,389	1961,6	154,33	114,24	4718	430,5
	C ₈	1,259	1706,7	170,53	128,65	4925	431,8
	C ₉	1,163	1533,1	186,88	143,09	5109	431,1
	C ₁₀	1,100	1411,3	203,45	157,36	5249	434,0
	C ₁₂	1,023	1250,6	236,60	185,37	5444	443,9
	C ₁₃	0,996	1192,7	253,28	199,37	5519	449,2
	C ₁₄	0,970	1145,9	270,02	213,51	5597	451,0
	C ₁₅	0,948	1105,8	286,70	227,59	5665	453,2

6.5.4 .- Cálculo de v^* , r_1 y r_2

En la teoría de Flory y col. el segmento r no está definido, pero en el caso de los n -alcanos señalan la linealidad de r con el número de carbonos de la serie. Así, hemos representado para los n -alcanos los volúmenes netos por molécula V^* frente a n a las cuatro temperaturas ajustándolos a una ecuación de la forma

$$V^* = v^*(n + n_e) \quad (6.43)$$

donde n_e es una constante. Las ecuaciones obtenidas han sido las siguientes

<u>T / K</u>	<u>$V_2^* / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$</u>	
298,15	14,059 (n+1,083)	
308,15	14,079 (n+1,091)	
318,15	14,106 (n+1,093)	(6.44)
333,15	14,163 (n+1,082)	

Si estas ecuaciones las identificamos con la 6.6 observamos que

$r_2 \equiv (n+n_e)$ de modo que podremos obtener directamente v^* y r_2 para los n -alcanos

<u>T / K</u>	<u>$v^* / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$</u>	<u>r_2</u>	
298,15	14,059	n+1,083	
318,15	14,079	n+1,091	
318,15	14,106	n+1,093	(6.45)
333,15	14,163	n+1,082	

La dependencia lineal del volumen neto por molécula V^* con la longitud de la cadena n , está de acuerdo con las deducciones de Prigogine⁵⁶ y corroborada posteriormente por otros^{96, 102} a partir del

principio de los estados correspondientes. Así, para una misma temperatura el volumen neto de las n -parafinas es lineal con n y aproximadamente proporcional a $(n+1)$ a lo largo de la serie.

Como esta teoría supone que los volúmenes netos por segmento son iguales para los dos componentes, una vez obtenido v^* para los n -alcanos se puede calcular v^* y r_1 para el ciclohexano

$$\begin{aligned} v_1^* &= v_2^* = v^* \\ r_1 &= V_1^* / v^* \end{aligned} \quad (6.46)$$

Analogamente, para las mezclas binarias de ciclohexano, benceno y tolueno a partir de v^* del ciclohexano, se puede calcular r_i para el benceno y tolueno. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.2 para todas las temperaturas.

6.6 .- CALCULO DE s_1/s_2 Y DE LA FRACCION DE SUPERFICIE θ_2

Para calcular la superficie de las moléculas es necesario postular su forma. Así, Flory supone que los n -alcanos tienen la forma de un cilindro recto de volumen V_2^* , radio R_2 y lado $L=1,27(n+1,05)\text{\AA}$, donde n es el número de carbonos de la molécula. El factor $1,27\text{\AA}$ corresponde a la proyección del enlace C-C sobre el eje molecular de la forma plana. La constante 1,05 es introducida por Flory para que haya consistencia con el V^* elegido.

Para el ciclohexano, benceno y tolueno se supone la molécula esférica de volumen V_1^* y radio R_1 . Despejando los radios en función del volumen tenemos

Para ciclohexano, benceno y tolueno

$$R_i = (3V_i^* \cdot 10^{24} / 4\pi N_A)^{1/3} \text{ \AA} \quad (6.47)$$

y para los *n*-alcanos

$$R_2 = (V_2^* \cdot 10^{24} / \pi L N_A)^{1/2} \text{ \AA} \quad (6.48)$$

en las cuales V_i^* esta expresado en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, L en \AA y N_A es el número de Avogadro.

A partir de los radios podemos calcular las superficies de cada molécula S_i y de cada segmento $s_i = S_i / r_i$

Para ciclohexano, benceno y tolueno

$$s_i = 4\pi R_i^2 / r_i \quad (6.49)$$

y para los *n*-alcanos

$$s_2 = 2\pi R_2(R_2 + L) / r_2 \quad (6.50)$$

de modo que para los distintos sistemas binarios la relación s_1/s_2 sería

Para ciclohexano (1) + *n*-alcanos (2)

$$s_1/s_2 = (r_2/r_1) \{2R_1^2 / R_2(R_2 + L)\} \quad (6.51)$$

y para ciclohexano (1) + benceno (2), ciclohexano (1) + tolueno (2)

y benceno (1) + tolueno (2)

$$s_1/s_2 = R_1^2 r_2 / R_2^2 r_1 \quad (6.52)$$

Los valores obtenidos para todos los sistemas se recogen en la Tabla 6.3. Una vez obtenidos s_1/s_2 y mediante la ecuación 6.21 se puede calcular la fracción de superficie θ_2 pues dicha ecuación se puede expresar

TABLA 6.2 .- Valores de r_i para ciclohexano, benceno y tolueno

Sustancia	298,15K	308,15K	318,15K	333,15K
Ciclohexano	5,993	5,993	5,994	5,991
Benceno	4,923	4,932	4,938	4,938
Tolueno	6,025	6,036	6,046	6,056

TABLA 6.3 .- Resultados de s_1/s_2 mediante la Teoría de Flory

Sistema	298,15K	308,15K	318,15K	333,15K
C + C ₆	0,889	0,890	0,890	0,890
C + C ₇	0,912	0,913	0,913	0,914
C + C ₈	0,932	0,932	0,933	0,933
C + C ₉	0,949	0,949	0,948	0,948
C + C ₁₀	0,963	0,963	0,962	0,962
C + C ₁₂	0,985	0,985	0,985	0,985
C + C ₁₃	0,993	0,994	0,994	0,994
C + C ₁₄	1,000	1,001	1,002	1,002
C + C ₁₅	1,008	1,008	1,009	1,009
C + B	0,937	0,937	0,937	0,937
C + T	1,002	1,002	1,003	1,004
B + T	1,070	1,070	1,070	1,070

sar en función de s_1/s_2 en la forma

$$\theta_2 = \phi_2 s_2 / (\phi_1 s_1 + \phi_2 s_2) = 1 / (\phi_1 s_1 / \phi_2 s_2 + 1) \quad (6.52)$$

6.7 .- APLICACION DE LA TEORIA A MEZCLAS BINARIAS

La comprobación de la teoría se ha realizado para todas las mezclas cuya compresibilidad se ha medido en este trabajo. El procedimiento seguido ha sido el siguiente.

a) A partir de las medidas de $(\partial V / \partial p)_T$ se ha calculado el parámetro energético X_{12} para diferentes fracciones molares y a las cuatro temperaturas medidas.

b) A partir del parámetro X_{12} correspondiente a la mezcla equimolecular se han recalculado los valores de $(\partial V / \partial p)_T$ para todos los sistemas y temperaturas comparándolos con los obtenidos experimentalmente por nosotros.

c) Con el mismo parámetro X_{12} obtenido a partir de medidas de $(\partial V / \partial p)_T$ se ha calculado el calor de mezcla H^E , y el volumen de exceso V^E para los sistemas ciclohexano + n-alcanos comparándolos a 298,15 K con los medidos experimentalmente en este departamento.

6.7.1 .- Obtención del parámetro X_{12}

Si derivamos la ecuación de estado 6.14 con respecto a la presión a temperatura constante, teniendo en cuenta la expresión 6.36 y despejando $(\partial V / \partial p)_T$ a presión cero obtenemos

$$(\partial V / \partial p)_T = -3\tilde{v}^2 V (\tilde{v}^{1/3} - 1) / p^* (1 - 3(\tilde{v}^{1/3} - 1)) \quad (6.53)$$

Sustituyendo V y p^* de acuerdo con 6.10, 6.16 y 6.32 y según el valor de \tilde{T} dado por la ecuación 6.36 resulta

$$(\partial V / \partial p)_T = \frac{-3\tilde{v}^{7/3} + 6\tilde{v}^2 - 3\tilde{v}^{5/3}}{-3\tilde{v}^{1/3} + 4} \cdot \frac{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*}{T(\phi_1 p_1^* / T_1^* + \phi_2 p_2^* / T_2^*)} \quad (6.54)$$

a partir de la cual, sustituyendo los valores de $(\partial V / \partial p)_T$ calculados a partir de los coeficientes de la Tabla 4.21 se obtiene \tilde{v} de la mezcla interpolando valores de \tilde{v} por el método de la tangente para distintas fracciones molares.

Una vez calculado \tilde{v} se puede obtener el parámetro energético X_{12} aplicando las ecuaciones 6.36, 6.32 y 6.31.

Los resultados obtenidos se han representado frente a la fracción molar del componente uno x_1 , para todos los sistemas medidos, a las dos temperaturas extremas 298,15 y 333,15 en las Figuras 6.1 y 6.2. Se observa que X_{12} varía con la fracción molar, sin embargo X_{12} según la teoría, no debería variar con la fracción molar y así la teoría predeciría $(\partial V / \partial p)_T$ con un solo X_{12} . Por tanto para obtener dicha magnitud hemos tomado como parámetro X_{12} el correspondiente a la mezcla equimolecular cuyos valores se dan en la Tabla 6.4 para todos los sistemas y temperaturas.

Con estos valores de X_{12} y por el camino inverso al seguido para su obtención, se ha calculado $(\partial V / \partial p)_T$ y mediante la ecuación 2.15 $(\partial V^E / \partial p)_T$. Estos últimos valores se han representado en la Figura 6.3 frente a la fracción molar a 298,15 y 333,15 K. En esta Figura la línea continua representa los resultados obtenidos mediante la teoría mientras que los puntos corresponden a los valores obtenidos en este trabajo.

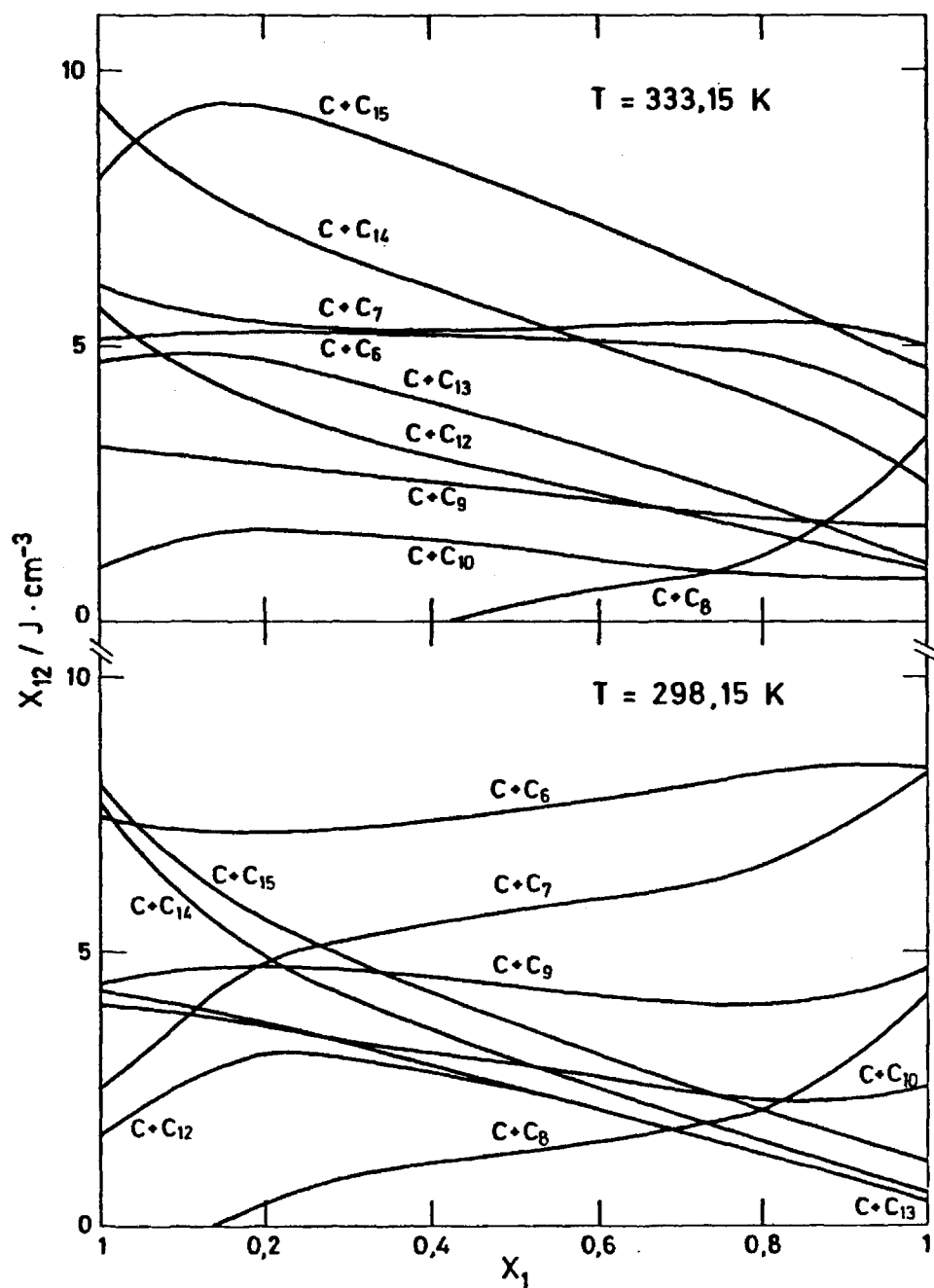


FIG. 6.1.- Parámetro X_{12} para la teoría de Flory

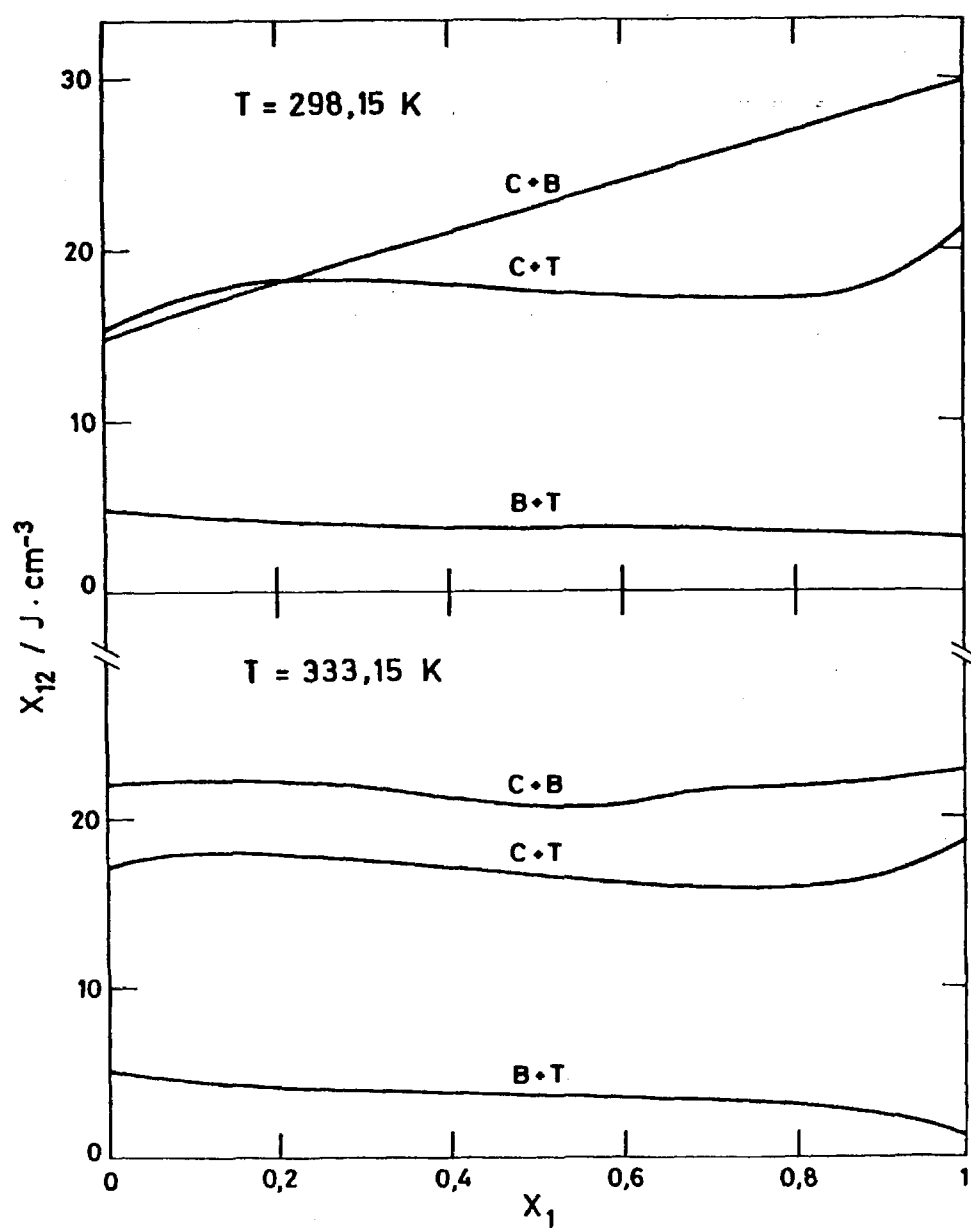


FIG. 6.2.— Parámetro X_{12} para la teoría de Flory

TABLA 6.4.- Parámetro energético χ_{12} para la mezcla equimolecular obtenido a partir de medidas de $(\partial V/\partial p)_T$.

Sistema	$\chi_{12} / \text{J.cm}^{-3}$			
	298,15K	308,15K	318,15K	333,15K
C + C ₆	7,6	7,6	6,5	5,2
C + C ₇	5,7	4,6	4,7	5,3
C + C ₈	1,4	1,1	0,6	0,3
C + C ₉	4,4	3,9	3,9	2,4
C + C ₁₀	2,9	1,9	1,1	1,3
C + C ₁₂	2,5	1,4	1,7	2,7
C + C ₁₃	2,5	3,4	2,1	4,5
C + C ₁₄	3,0	3,3	4,6	5,6
C + C ₁₅	3,7	5,6	5,4	7,8
C + B	22,4	22,0	21,6	21,7
C + T	17,6	17,9	17,2	16,6
B + T	3,8	3,7	3,7	3,7

TABLA 6.5.- Parámetro χ_{12} para la mezcla equimolecular obtenido a partir de medidas del calor de mezcla H^E , a 298,15 K.

Sistema	$\chi_{12} / \text{J.cm}^{-3}$
C + C ₆	8,8
C + C ₇	9,2
C + C ₈	9,6
C + C ₉	10,0
C + C ₁₀	10,7
C + C ₁₂	11,9
C + C ₁₃	12,7
C + C ₁₄	13,8
C + C ₁₅	14,6

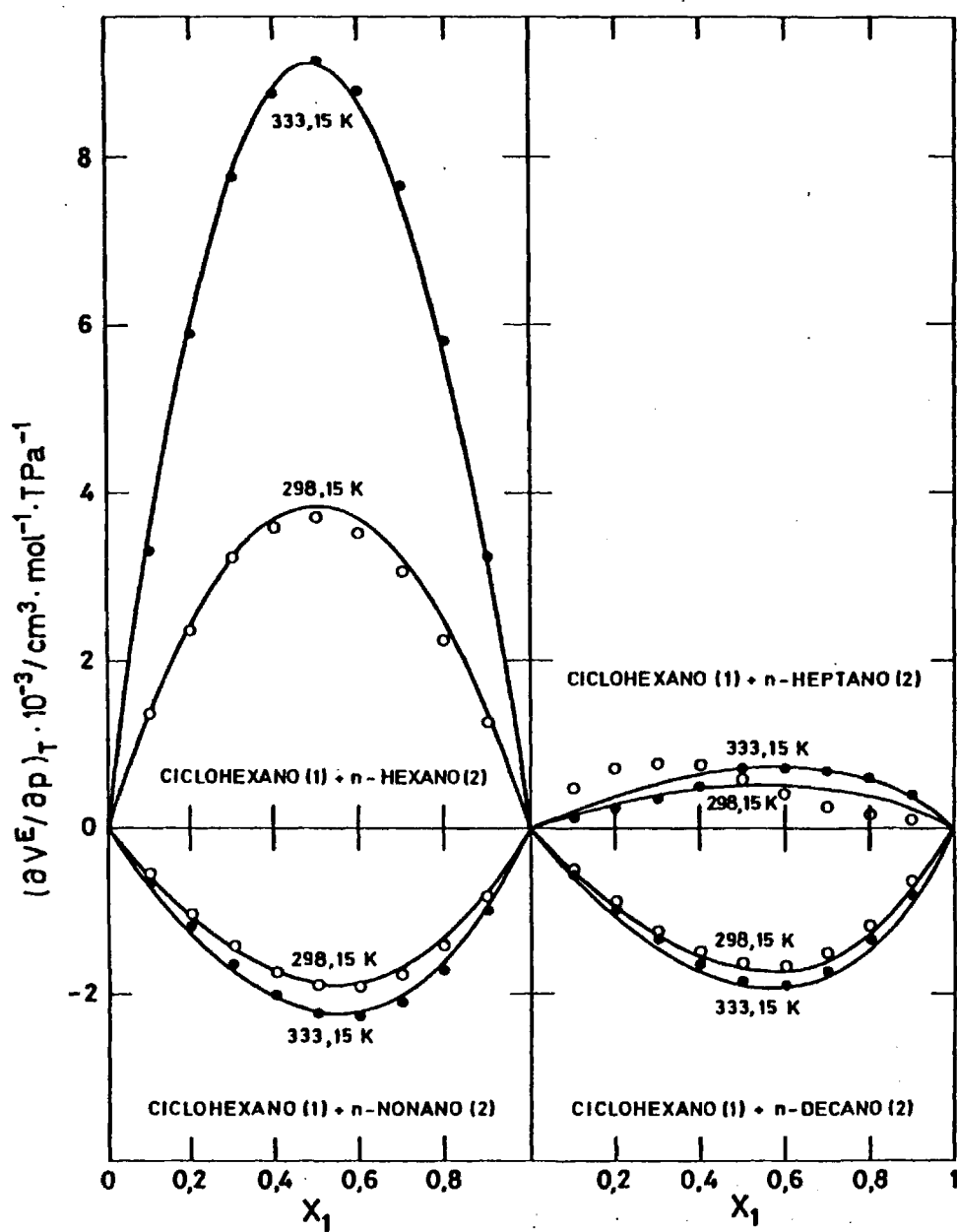


FIG. 6.3. —Valores de $(\partial \bar{V} / \partial p)_T$: —, teoría de Flory; Resultados experimentales, ○ 298,15 K, ● 333,15 K

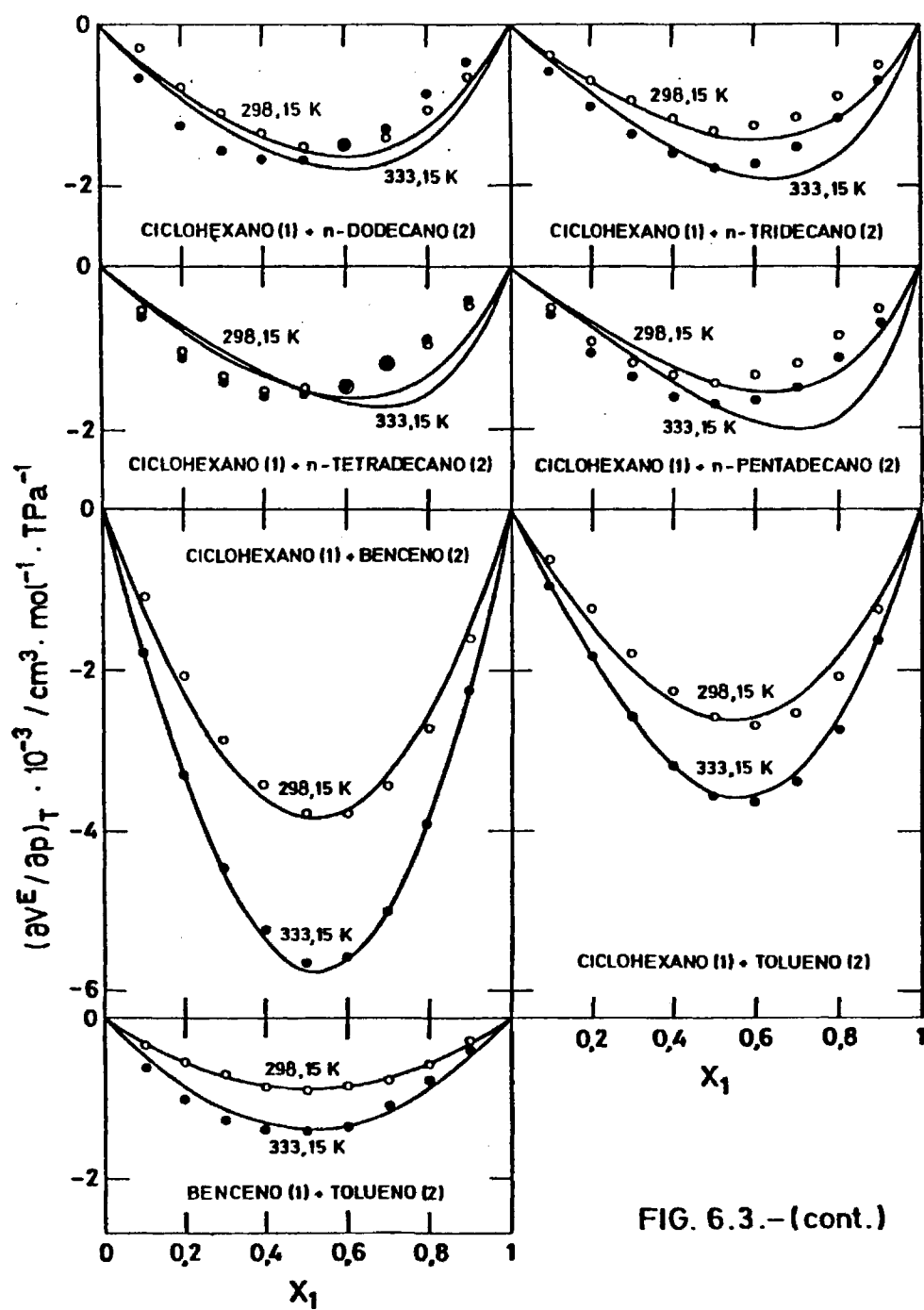


FIG. 6.3. - (cont.)

6.7.2.- Cálculo del calor de mezcla

La entalpía o calor de mezcla es

$$H_N^E = \bar{r}NV^* (\phi_1 p_1^*/\bar{v}_1 + \phi_2 p_2^*/\bar{v}_2 - p^*/\bar{v}) \quad (6.55)$$

expresión que se obtiene despreciando la diferencia que existe entre entalpía y energía para un sistema condensado a bajas presiones y puesto que $\bar{r}V^*\phi_i = V_i^*r_i$ se tiene por mol

$$H^E = H_N^E/N = x_1 V_1^* p_1^*/\bar{v}_1 + x_2 V_2^* p_2^*/\bar{v}_2 - p^*/\bar{v} \quad (6.56)$$

Con el parámetro X_{12} obtenido a partir de $(\partial V/\partial p)_T$ para la mezcla equimolecular que se da en la Tabla 6.4 hemos obtenido H^E a 298,15 K. Los resultados obtenidos se comparan con los experimentales¹⁰³ en la Figura 6.4.

En la Tabla 6.5 se dan los valores del parámetro X_{12} para la serie de ciclohexano + *n*-alcanos¹⁰⁴ obtenidos a partir de medidas de H . Vemos que estos valores son mayores que los obtenidos por nosotros, aumentando además con la longitud de la cadena del *n*-alcano.

6.7.3.- Cálculo del volumen de exceso

Teniendo en cuenta las ecuaciones 6.10 y 6.16 y la definición de V^E resulta para dicha función de exceso la expresión

$$V^E = \bar{v}(x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) - x_1 V_1 - x_2 V_2 \quad (6.57)$$

Con el parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular a 298,15 K dado en la Tabla 6.4 y utilizando la ecuación anterior se obtiene V^E a 298,15 K. En la Figura 6.5 se comparan estos resultados con los experimentales⁷⁶.

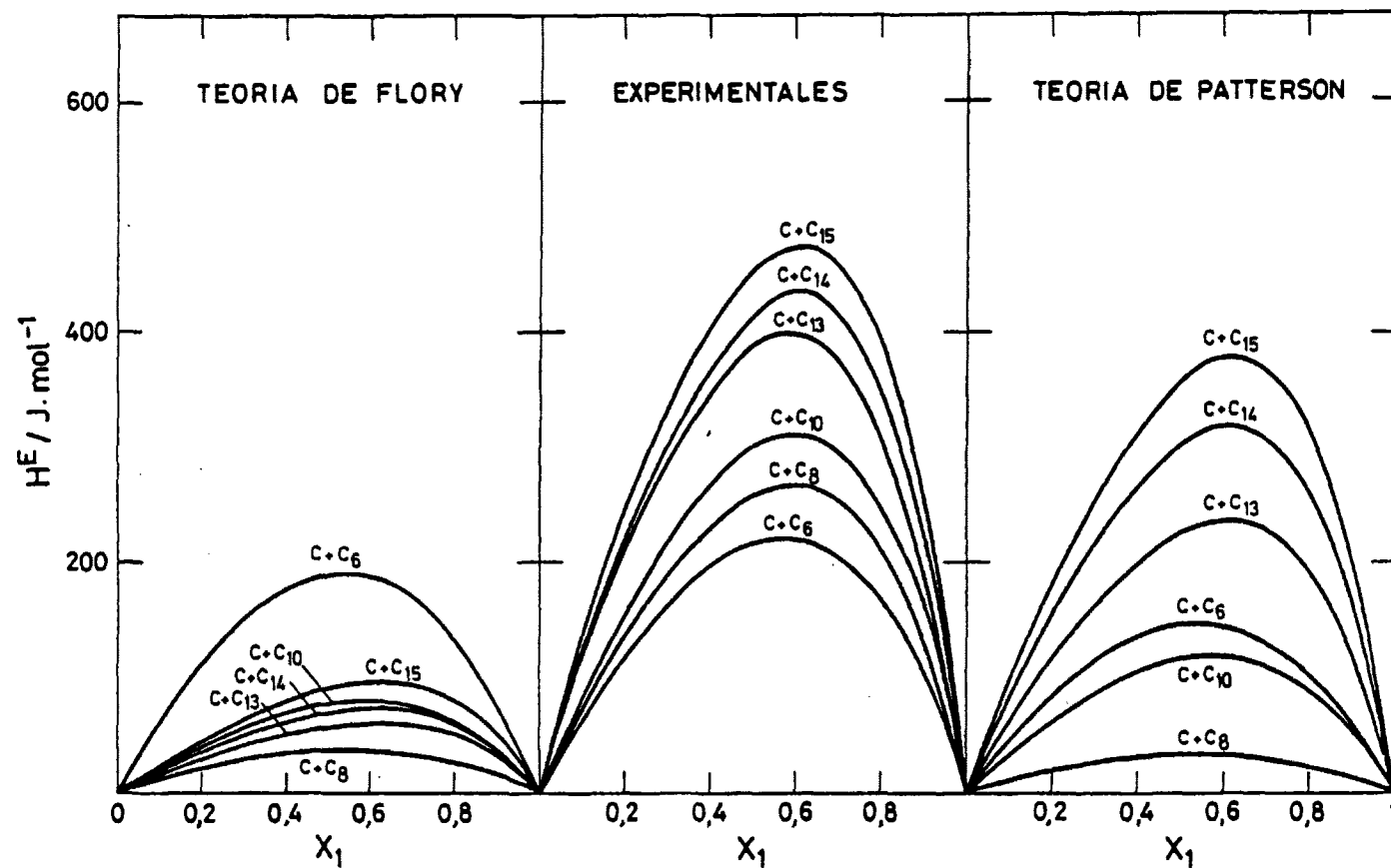


FIG. 6.4.-Comparación de los resultados experimentales de H^E a $298,15\text{ K}$ con los obtenidos mediante las teorías de Flory y de Patterson

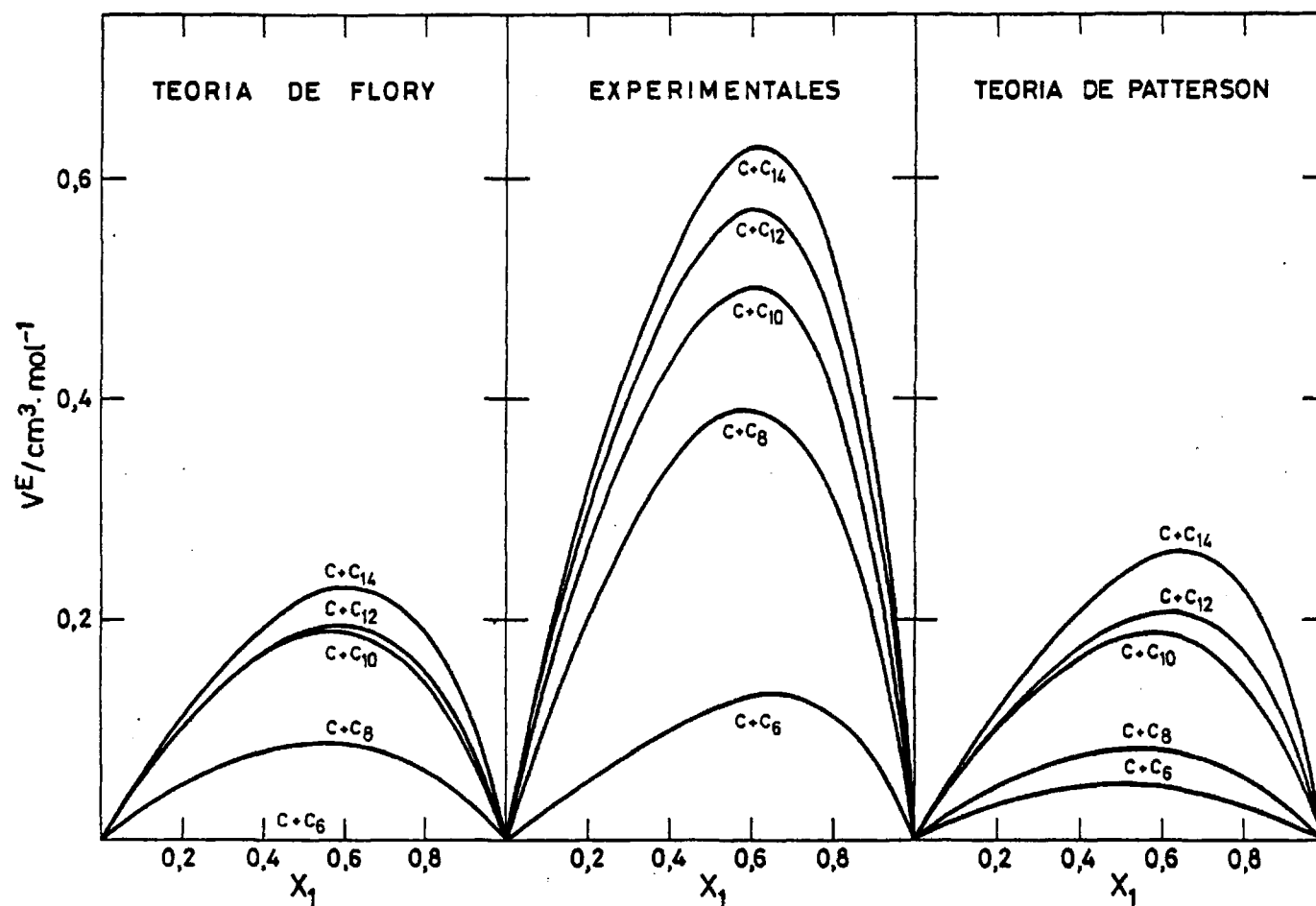


FIG. 6.5.- Comparación de los resultados experimentales de V^E a 298,15 K con los obtenidos mediante las teorías de Flory y de Patterson

7.- DISCUSION

Como puede observarse en la Figura 6.3 la teoría de Flory da buenos resultados para los sistemas formados por ciclohexano con *n*-alcanos de bajo número de átomos de carbono. Para el sistema ciclohexano + *n*-heptano las discrepancias están dentro del error experimental. Sin embargo, al aumentar la longitud de la cadena los resultados que predice la teoría se desvían de los experimentales, particularmente en la posición del máximo; mientras que la función de exceso experimental es aproximadamente simétrica con respecto a la mezcla equimolecular, la teoría predice un desplazamiento progresivo del máximo en valor absoluto hacia fracciones molares mayores del componente base. Evidentemente como ya dijimos, esto no sucedería si el parámetro X_{12} no variase con la fracción molar.

En cuanto a los sistemas binarios formados por ciclohexano + benceno, ciclohexano + tolueno y benceno + tolueno la concordancia es de nuevo aceptable (Figura 6.3).

La teoría parece ser mas eficaz en mezclas de moléculas de parecido tamaño. Sin embargo cuando se trataba de mezclas de benceno con *n*-alcanos¹⁰⁵ la teoría era concordante para todos los sistemas. Esto puede ser debido a que la interacción energética es mucho mayor en el caso de que uno de los componentes sea aromático, como lo evidencia el hecho de que el parámetro X_{12} para los sistemas benceno + *n*-alcanos sea muy superior al obtenido para los sistemas ciclohexano + *n*-alcanos. Consecuentemente algunos efectos cuya contribución se ha simplificado, como los de la forma de la molécula o de hipótesis de la ecuación de estado adquieren importancia relativa.

Otro resultado interesante se obtiene al comparar los valores de los parámetros X_{12} para las distintas mezclas. Todas las mezclas en que uno de los componentes es aromático presentan un X_{12} muy próximo (ciclohexano + benceno, ciclohexano + tolueno y benceno + n -alcanos¹⁰⁵) y muy superior al de las restantes mezclas en que los dos componentes son o aromáticos (benceno + tolueno) o no aromáticos (ciclohexano + n -alcanos) que también presentan parámetros energéticos semejantes entre si. Cuanto mas parecidas sean las moléculas de la mezcla desde el punto de vista de interacción energética (aromáticos o no aromáticos) menor es el valor del parámetro.

En la Figura 6.4 donde están representados los valores experimentales de H^E a 298,15 K y los calculados según la teoría de Flory utilizando el parámetro X_{12} obtenido a partir de medidas de $(\partial V/\partial p)_T$ se puede apreciar que los resultados son muy discrepantes, únicamente se predice correctamente el signo; por otra parte el calor de mezcla aumenta con la longitud de la cadena del n -alcano, mientras que los valores obtenidos con X_{12} no muestra esa tendencia.

Analogamente los resultados experimentales de V^E a 298,15 K y los obtenidos con X_{12} se representan en la Figura 6.5, siendo como en el caso de H^E los valores muy diferentes, aunque en este caso se predice correctamente la variación con la longitud de la cadena.

Resultados totalmente similares se obtenían cuando se trataba de los sistemas benceno + n -alcanos¹⁰⁵. Evidentemente esto es consecuencia de que el parámetro energético X_{12} es diferente según sea la propiedad termodinámica usada para su obtención, sin embargo como es lógico existe una mayor concordancia cuando se utiliza un parámetro obtenido

de una propiedad volumétrica como es $(\partial V/\partial p)_T$ para predecir una propie
dad también volumétrica como es el volumen de exceso que cuando se uti-
liza para predecir una energética como es el calor de mezcla.

CAPITULO VII

TEORIA DE PATTERSON

7.1 .- INTRODUCCION

A partir de la teoría de Prigogine, basada en el modelo de celda de Eyring y Hirschfelder, Patterson y col.⁵¹ han elaborado recientemente una teoría para el estado líquido que resulta ser una generalización de la obtenida por Flory y col.

Al igual que Flory, Patterson supone que una molécula lineal se puede dividir en r segmentos, de modo que el volumen neto de la molécula V^* , está relacionado con el volumen neto de un segmento v^* por $V^* = rv^*$. Esta división de V^* es por conveniencia y por lo tanto carece de significado físico.

Con objeto de realizar un amplio estudio, Patterson y colaboradores utilizaron tres tipos de potencial diferentes, obteniendo una ecuación de estado generalizada que depende del tipo de potencial elegido. En este capítulo utilizamos el potencial medio de Prigogine (6-12) que es de los mas conocidos. Para un potencial tipo Van der Waals los resultados se reducen a los de Flory; de esta forma podemos

comprobar cual es el tipo de potencial que mejor se adapta a nuestras mezclas.

7.2 .- ECUACION DE ESTADO

Considerando un potencial de tipo $m-n$ para la dependencia energía-volumen, Prigogine obtiene la siguiente energía configuracional en función del volumen reducido

$$\tilde{U} = (-n\tilde{V}^{-m/3} + m\tilde{V}^{-n/3})/(n-m) \quad (7.1)$$

que introducida en la función de partición de Eyring y Hirschfelder conduce a la ecuación de estado expresada en magnitudes reducidas

$$\tilde{P}\tilde{V}\tilde{T}^{-1} = (1-b\tilde{V}^{-1/3})^{-1} + mn(\tilde{V}^{-n/3} - \tilde{V}^{-m/3})/3(n-m)\tilde{T} \quad (7.2)$$

en la cual

$$b = R^*/\sigma = (m/n)^{1/(n-m)} \quad (7.3)$$

donde R^* y σ son las distancias intermoleculares a las cuales el potencial intermolecular se hace cero y $-\epsilon^*$ respectivamente.

En la ecuación 7.2 las magnitudes reducidas vienen expresadas por

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= V/V^* & V^* &= N.r(n).v^* \\ \tilde{P} &= P/P^* & \mu^* &= P^*V^* = N.q(n).\epsilon^* \\ \tilde{T} &= T/T^* & S^* &= U^*/T^* = N.c(n).k \end{aligned} \quad (7.4)$$

donde N es el número de Avogadro y k es la constante de Boltzman, r, q y c son proporcionales respectivamente al volumen molecular, superficie molecular y grados de libertad externos de la molécula. Para las moléculas en forma de cadena, q se obtiene mediante el tratamiento de Prigogine

a partir de r y del índice de coordinación z , por medio de un modelo de red

$$q/r = \{(z-2)/z\} + 2/rz \quad (7.5)$$

En la teoría de Flory, q es reemplazada por rs donde s es el número de contactos externos por segmento.

Prigogine elige $m=6$ y $n=12$ para la función potencial dada por la ecuación 7.1 lo que conduce a resultados concordantes con los experimentales¹⁰⁵. La energía configuracional queda entonces expresada como

$$\tilde{U} = -2\tilde{V}^{-2} + \tilde{V}^{-4} \quad (7.6)$$

con lo que la ecuación de estado final es

$$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = (1 - 0,5^{1/6}\tilde{V}^{-1/3})^{-1} + 4\tilde{T}^{-1}(\tilde{V}^{-4} - \tilde{V}^{-2}) \quad (7.7)$$

Como se recordará Flory utiliza en su teoría un potencial de tipo Van der Waals

$$\tilde{U} = -\tilde{V}^{-1} \quad (7.8)$$

que se puede obtener directamente de la ecuación 7.1 haciendo $m=3$ y $n \rightarrow \infty$.

Por su parte, Patterson y col. han utilizado los tres diferentes potenciales siguientes

- a) $m=6$, $n=12$ (Potencial medio de Prigogine)
- b) $m=6$, $n \rightarrow \infty$ (Que conduce a $\tilde{U} = -\tilde{V}^{-2}$)
- c) $m=3$, $n \rightarrow \infty$ (Potencial de Van der Waals. Usado por Flory)

En este capítulo, vamos a comprobar el modelo de Patterson para el potencial medio de Prigogine ($m=6$, $n=12$).

7.3 .- PARAMETROS PARA LIQUIDOS PUROS

De la ecuación de estado 7.7 y extrapolando a presión cero, se puede obtener \tilde{T}

$$\tilde{T} = 4\tilde{V}^{-2}(1-\tilde{V}^{-2})(1-0,5^{1/6}\tilde{V}^{-1/3}) \quad (7.9)$$

Derivando la ecuación de estado con respecto a \tilde{T} y \tilde{P} , eliminando \tilde{T} y extrapolando a $p=0$ nos queda

$$3(\alpha T)^{-1} = -6 + 6(\tilde{V}^{1/3}-1)^{-1} + 0,5^{1/6}\tilde{V}^{1/3}(1-0,5^{1/6}\tilde{V}^{-1/3})^{-1} \quad (7.10)$$

$$(\kappa_T P^*)^{-1} = (\alpha T)^{-1}\{4\tilde{V}^{-1}(\tilde{V}^{-2}-\tilde{V}^{-4})\}^{-1} \quad (7.11)$$

en las cuales α y κ_T son los coeficientes de expansibilidad y compresibilidad definidos por 6.35.

Por otra parte, diferenciando la ecuación 7.7 con respecto a \tilde{T} y suponiendo que $\tilde{C}_V=0$

$$3C_p^{-1} = 7(0,5^{1/6}\tilde{V}^{-1/3}) - 6 + 6(1-0,5^{1/6}\tilde{V}^{-1/3})/(\tilde{V}^2-1) \quad (7.12)$$

Las ecuaciones 7.9 a 7.11 son las equivalentes a las 6.36-6.38 obtenidas por Flory, pero con diferente función potencial. Como entonces, se pueden obtener las magnitudes características V^* , T^* y P^* a partir del volumen molar, α y κ_T .

El procedimiento a seguir es el siguiente: partiendo de la ecuación 7.10 e interpolando por el método de la tangente se obtiene \tilde{V} a partir de T y α .

A continuación y mediante la ecuación 7.9 calculamos \tilde{T} . A partir de las medidas de κ_T obtenemos P^* con la ecuación 7.11. El volumen

neto por molécula definido por la ecuación 6.41 se obtiene directamente del volumen molar. Los resultados obtenidos para las sustancias puras a las cuatro temperaturas se recogen en la Tabla 7.1. En dicha Tabla se han omitido los valores de V , α y κ_T por ser idénticos a los citados en la Tabla 6.1.

Analogamente a Flory, Patterson considera la molécula dividida en r segmentos de volumen v^* de modo que $V^* = rv^*$. En general r será lineal con el número de carbonos de la cadena molecular n , por lo que representando gráficamente V^* frente a n para los n -alcanos obtenemos

T / K	$v^*/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	r_2	
298,15	13,965	$n+1,256$	(7.13)
308,15	13,979	$n+1,286$	
318,15	13,998	$n+1,312$	
333,15	14,032	$n+1,357$	

Se puede observar que v^* y r_2 aumentan ligeramente con la temperatura mientras que con la teoría de Flory no aparecía variación alguna.

Para ciclohexano, benceno y tolueno los valores de r_i se dan en la Tabla 7.2.

TABLA 7.1 .- Parámetros de la teoría de Patterson para las sustancias puras.

Sust.	V*	T*	P*	V*	T*	P*
	cm ³ . mol ⁻¹	K	J.cm ⁻³	cm ³ . mol ⁻¹	K	J.cm ⁻³
	T = 298,15 K			T = 308,15 K		
C	85,40	1771	436,4	85,73	1790	425,0
B	70,16	1767	508,3	70,54	1793	493,9
T	85,46	1866	474,9	85,86	1710	461,1
C ₆	101,44	1689	332,1	101,94	1710	321,3
C ₇	115,37	1755	347,2	115,93	1778	336,8
C ₈	129,30	1806	363,9	129,79	1826	354,6
C ₉	143,09	1848	375,4	143,71	1873	364,4
C ₁₀	157,02	1882	388,2	157,69	1909	376,2
C ₁₂	184,97	1942	404,7	185,61	1966	395,3
C ₁₃	198,99	1969	411,7	199,64	1993	400,4
C ₁₄	213,27	2001	413,9	213,83	2020	405,5
C ₁₅	227,07	2016	419,7	227,75	2039	411,9
	T = 318,15 K			T = 333,15 K		
C	86,13	1810	412,1	86,78	1844	392,9
B	70,92	1817	480,9	71,48	1852	461,2
T	86,29	1920	445,6	87,00	1962	421,5
C ₆	102,47	1729	312,1	103,33	1758	297,7
C ₇	116,44	1796	328,0	117,11	1820	318,2
C ₈	130,34	1846	345,1	131,21	1878	330,1
C ₉	144,39	1896	354,3	145,41	1931	339,9
C ₁₀	158,38	1934	365,0	159,54	1971	349,6
C ₁₂	186,31	1991	384,3	187,43	2029	367,9
C ₁₃	200,31	2016	389,9	201,39	2051	376,2
C ₁₄	214,46	2041	396,0	215,49	2074	382,0
C ₁₅	228,44	2061	400,2	229,53	2095	387,5

TABLA 7.2 .- Valores de r_i para ciclohexano, benceno y tolueno

Sustancia	298,15K	308,15K	318,15K	333,15K
Ciclohexano	6,115	6,132	6,153	6,184
Benceno	5,024	5,046	5,066	5,093
Tolueno	6,120	6,142	6,165	6,200

TABLA 7.3 .- Resultados de s_1/s_2 mediante la Teoría de Patterson

Sistema	298,15K	308,15K	318,15K	333,15K
C + C ₆	0,890	0,891	0,892	0,892
C + C ₇	0,913	0,914	0,915	0,916
C + C ₈	0,932	0,933	0,934	0,934
C + C ₉	0,949	0,949	0,949	0,949
C + C ₁₀	0,962	0,962	0,962	0,961
C + C ₁₂	0,983	0,983	0,983	0,982
C + C ₁₃	0,991	0,991	0,991	0,991
C + C ₁₄	0,998	0,998	0,998	0,998
C + C ₁₅	1,005	1,005	1,005	1,005
C + B	0,937	0,937	0,937	0,937
C + T	1,000	1,001	1,001	1,001
B + T	1,069	1,068	1,068	1,068

7.4.- MEZCLAS BINARIAS

7.4.1.- Formulación

En el tratamiento de mezclas, Patterson y col. definen la fracción de segmentos ϕ_1 idénticamente a Flory (ec. 6.18); sin embargo consideran conveniente definir la "fracción de energía de contacto" ψ , directamente accesible a partir de los parámetros reducidos

$$\psi_2 = \frac{x_2 U_2^*}{x_1 U_1^* + x_2 U_2^*} = \frac{x_2 q_2 \epsilon_{22}^*}{x_1 q_1 \epsilon_{11}^* + x_2 q_2 \epsilon_{22}^*} = \frac{p_2^* \phi_2}{p_1^* \phi_1 + p_2^* \phi_2} \quad (7.14)$$

y la fracción de superficie X , tomada de Prigogine

$$X_2 = x_2 q_2 / (x_1 q_1 + x_2 q_2) \quad (7.15)$$

análoga a la fracción de sitios o de superficie usada por Flory (ec. 6.21).

En general, los parámetros para la mezcla se obtienen como función lineal de la fracción molar de los parámetros de los componentes puros. Así, el volumen neto de la molécula V^* y el parámetro entrópico S^* son

$$V^* = x_1 V_1^* + x_2 V_2^* \quad (7.16)$$

$$S^* = x_1 S_1^* + x_2 S_2^* \quad (7.17)$$

Por otro lado, la magnitud U^* es igual a $x_1 U_1^* + x_2 U_2^*$ solo para mezclas de oligómeros de segmentos químicamente idénticos. En los demás casos hay una energía de "interacción" entre los componentes que altera U^* debido a :

- 1) La débil interacción entre moléculas diferentes (1-2) comparada con la media de las interacciones entre moléculas iguales (1-1) y (2-2).

2) La diferencia de diámetros entre las moléculas componentes de la mezcla (para el caso de moléculas en forma de cadena sería el diámetro de la sección recta).

Utilizando el potencial del tipo Lennard-Jones 6-12, la energía total de interacción se expresa mediante el parámetro adimensional v^2 que vale

$$(\epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^* - 2\epsilon_{12}^*)/\epsilon_{11}^* + 18\rho^2 \equiv v^2 \quad (7.18)$$

siendo ρ un parámetro que indica la diferencia de diámetros r_{ii} de las moléculas definido por Prigogine como

$$\rho = r_{22}^* / r_{11}^* - 1 \quad (7.19)$$

Por tanto la energía reticular valdrá

$$U^* = x_1 U_1^* + x_2 U_2^* - x_1 U_1^* \theta_2 v^2 \quad (7.20)$$

Combinando las ecuaciones 7.17 y 7.20, se obtiene la \tilde{T} de la disolución

$$\tilde{T} = (\psi_1 \tilde{T}_1 + \psi_2 \tilde{T}_2) / (1 - \psi_1 \theta_2 v^2) \quad (7.21)$$

Esta expresión para \tilde{T} es equivalente a la ecuación 6.32 usada por Flory en su teoría, pues basta transformar ψ en θ mediante la ecuación 7.14 y hacer

$$v^2 = X_{12} / P_1^* \quad (7.22)$$

7.4.2.- Aplicación de la teoría

El procedimiento utilizado para ver si la nueva ecuación de estado es adecuada para reproducir nuestras medidas experimentales ha sido análogo al seguido en la teoría de Flory (apartado 6.5.1).

Sustituyendo la ecuación 7.10 en la 7.11 y teniendo en cuenta la definición de κ_T podemos despejar $(\partial V/\partial p)_T$ con lo que obtenemos

$$(\partial V/\partial p)_T = \frac{3(-\tilde{v}^2 + 0,5^{1/6} \tilde{v}^{5/3})}{-6 + 6(\tilde{v}-1)^{-1} + \tilde{v}^{-1/3} (2^{1/6} - \tilde{v}^{-1/3})^{-1}} \cdot \frac{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*}{T(\phi_1 P_1^*/T_1^* + \phi_2 P_2^*/T_2^*)} \quad (7.23)$$

y en la que analogamente a la teoría de Flory se ha sustituido p^* y V por

$$T^* = P^*/(\phi_1 P_1^*/T_1^* + \phi_2 P_2^*/T_2^*) \quad (7.24)$$

$$V = \tilde{v} V^* = \tilde{v}(x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) \quad (7.25)$$

A partir de la ecuación 7.23, previa sustitución de los valores experimentales de $(\partial V/\partial p)_T$ e interpolando el método de la tangente se puede calcular \tilde{v} para la mezcla a distintas fracciones molares. Para ello es necesario conocer la fracción de superficie θ_2 , la cual se calcula según el apartado 6.6. En la Tabla 7.3 se dan los valores de s_1/s_2 para los sistemas medidos.

Obteniendo \tilde{v} , aplicando sucesivamente 7.9, 7.24 y 6.31 se puede conocer el parámetro energético X_{12} .

Los resultados obtenidos se han representado frente a la fracción molar a 298,15 y 333,15 K para los sistemas medidos en las Figuras 7.1 y 7.2.

Por lo general X_{12} varía con la fracción molar por lo que al igual que para la teoría de Flory, hemos tomado como X_{12} de la mezcla el correspondiente a la mezcla equimolecular. Dichos valores se recogen en la Tabla 7.4.

TABLA 7.4 .- Parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular obtenido a partir de medidas de $(\partial V/\partial p)_T$.

Sistema	$X_{12} / \text{J.cm}^{-3}$			
	298,15K	308,15K	318,15K	333,15K
C + C ₆	7,1	6,7	5,6	4,5
C + C ₇	4,9	3,7	3,6	3,9
C + C ₈	1,5	1,2	0,8	0,5
C + C ₉	5,0	4,6	4,3	3,1
C + C ₁₀	4,8	4,0	3,4	3,5
C + C ₁₂	7,1	6,2	6,5	7,3
C + C ₁₃	8,7	9,6	8,3	10,1
C + C ₁₄	11,3	11,3	12,2	12,4
C + C ₁₅	13,1	14,9	14,4	15,8
C + B	19,1	17,9	16,9	16,1
C + T	17,3	17,1	16,1	15,2
B + T	5,4	5,2	5,2	5,2

TABLA 7.5 .- Parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular obtenido a partir de medidas del calor de mezcla H^E , a 298,15 K.

Sistema	$X_{12} / \text{J.cm}^{-3}$
C + C ₆	7,5
C + C ₇	7,8
C + C ₈	8,2
C + C ₉	8,7
C + C ₁₀	9,5
C + C ₁₂	11,3
C + C ₁₄	13,2
C + C ₁₅	14,3

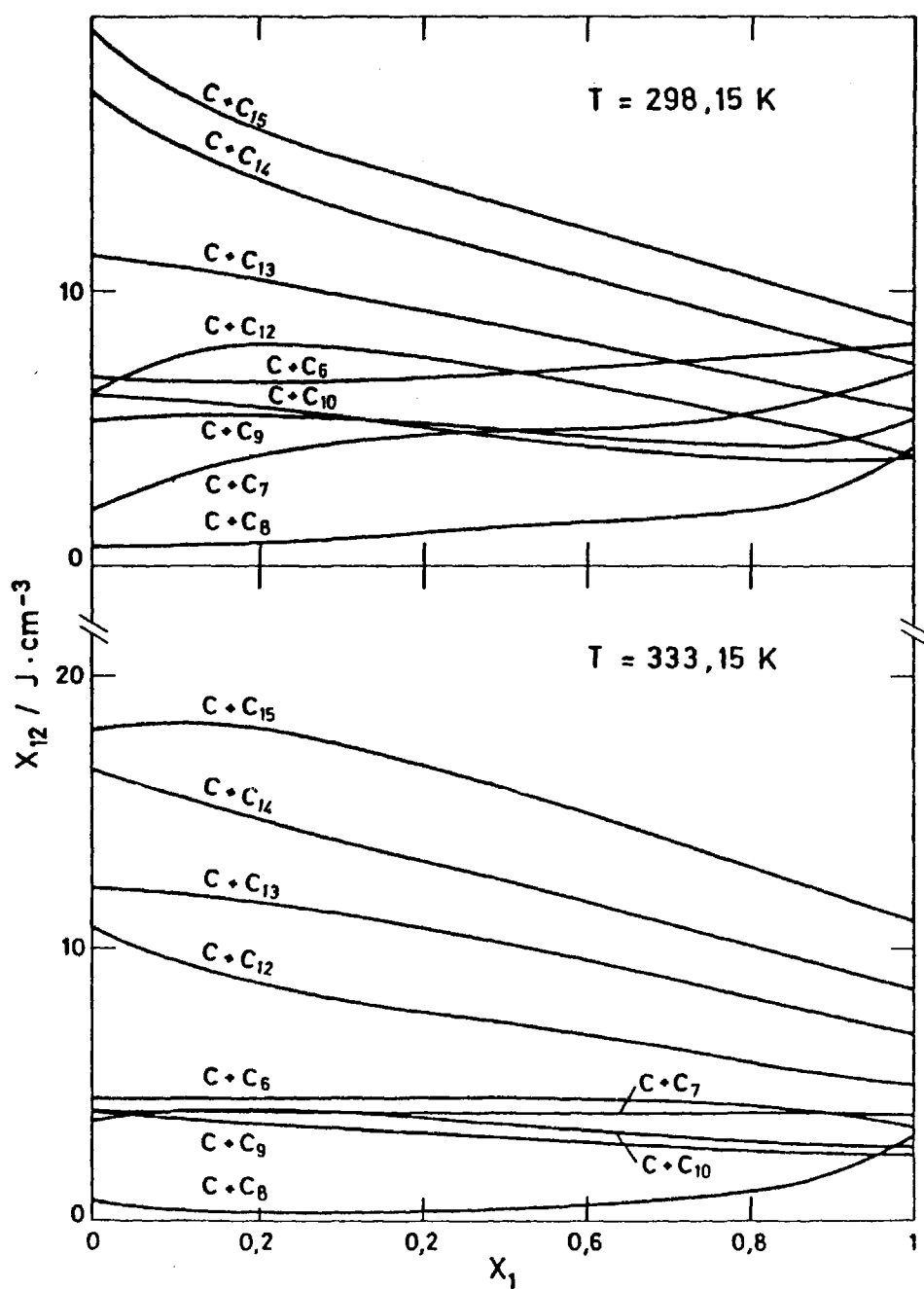


FIG. 7.1. – Parámetro X_{12} para la teoría de Patterson

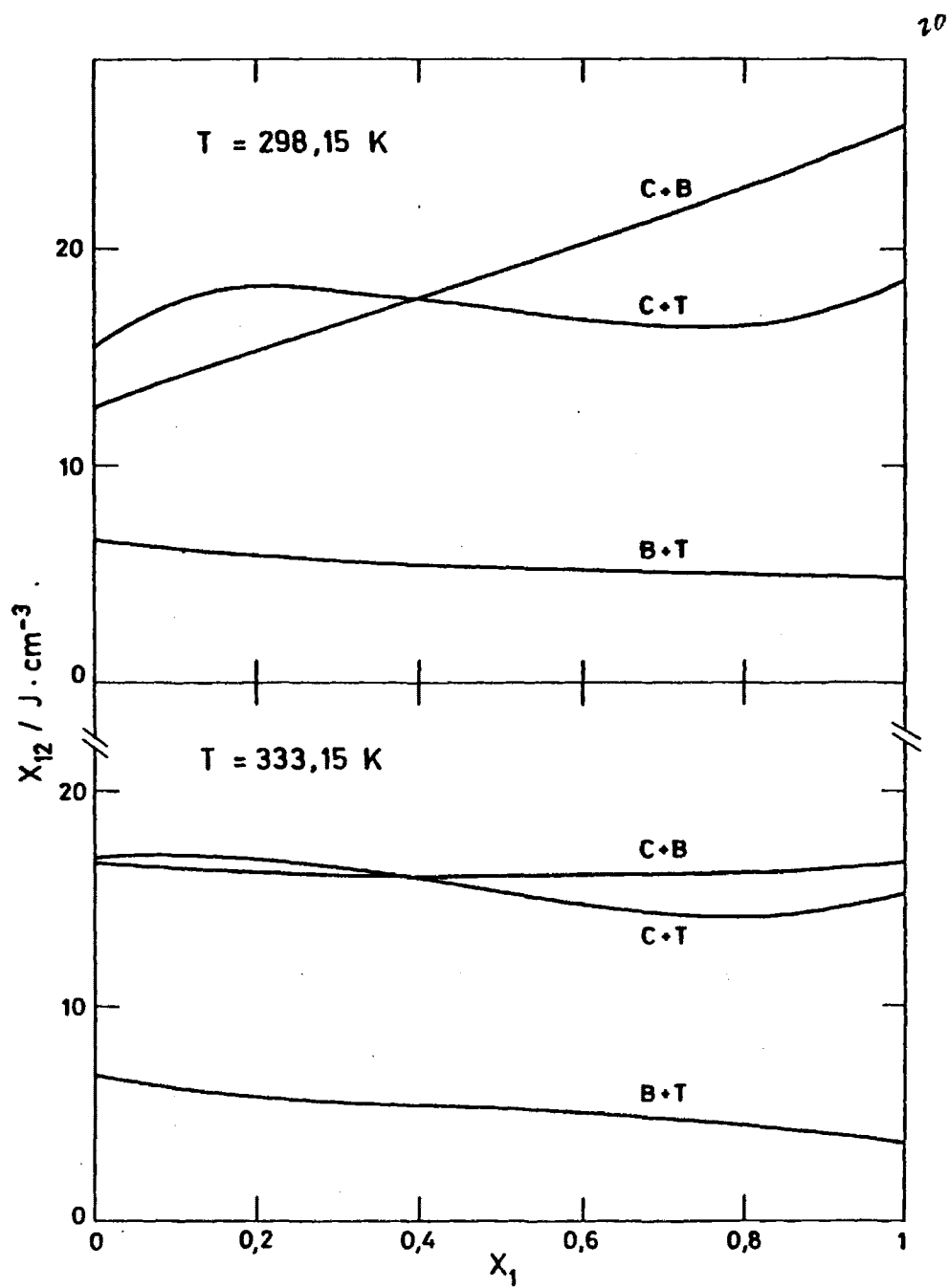


FIG. 7.2.- Parámetro X_{12} para la teoría de Patterson

A partir de X_{12} y por el camino inverso se ha recalculado $(\partial V/\partial p)_T$ y mediante la ecuación 2.15 $(\partial V^E/\partial p)_T$. Estos últimos se han representado frente a la fracción molar en la Figura 7.3 a 298,15 y 333,15 K. La línea continua representa los resultados obtenidos a partir de la teoría mientras que los puntos corresponden a los valores experimentales de este trabajo.

7.4.3.- Cálculo del calor de mezcla

Patterson y col.⁵¹ asocian las funciones de mezcla con dos contribuciones diferentes. Una que existiría si $v^2=0$ para el sistema y estaría asociada con la diferencia de volúmenes libres de los componentes y que los autores denominan término de volumen libre. El otro término sería el resto de la función de mezcla debido a v^2 , y que es llamado término de interacción.

De esta forma obtienen para el calor de mezcla la siguiente ecuación

$$H^E/(x_1U_1^* + x_2U_2^*) = \psi_1\theta_2v^2\{-\tilde{U}(\tilde{T}) + \tilde{T}\tilde{C}_p(\tilde{T})\} + \tilde{C}_p(\tilde{T})\{\psi_1\tilde{T}_1 + \psi_2\tilde{T}_2 - \tilde{T}\} \quad (7.26)$$

donde $v^2 \equiv X_{12}/P_1^*$ según 7.22 y la temperatura característica \tilde{T} viene definida por

$$\tilde{U}(\tilde{T}) - \psi_1\tilde{U}(\tilde{T}_1) - \psi_2\tilde{U}(\tilde{T}_2) = 0 \quad (7.27)$$

en la ecuación 7.26 el primer término es el término de interacción mientras que el segundo es el de volumen libre.

Con el parámetro X_{12} para la mezcla molecular obtenido a partir de nuestras medidas de compresibilidad hemos calculado los valores

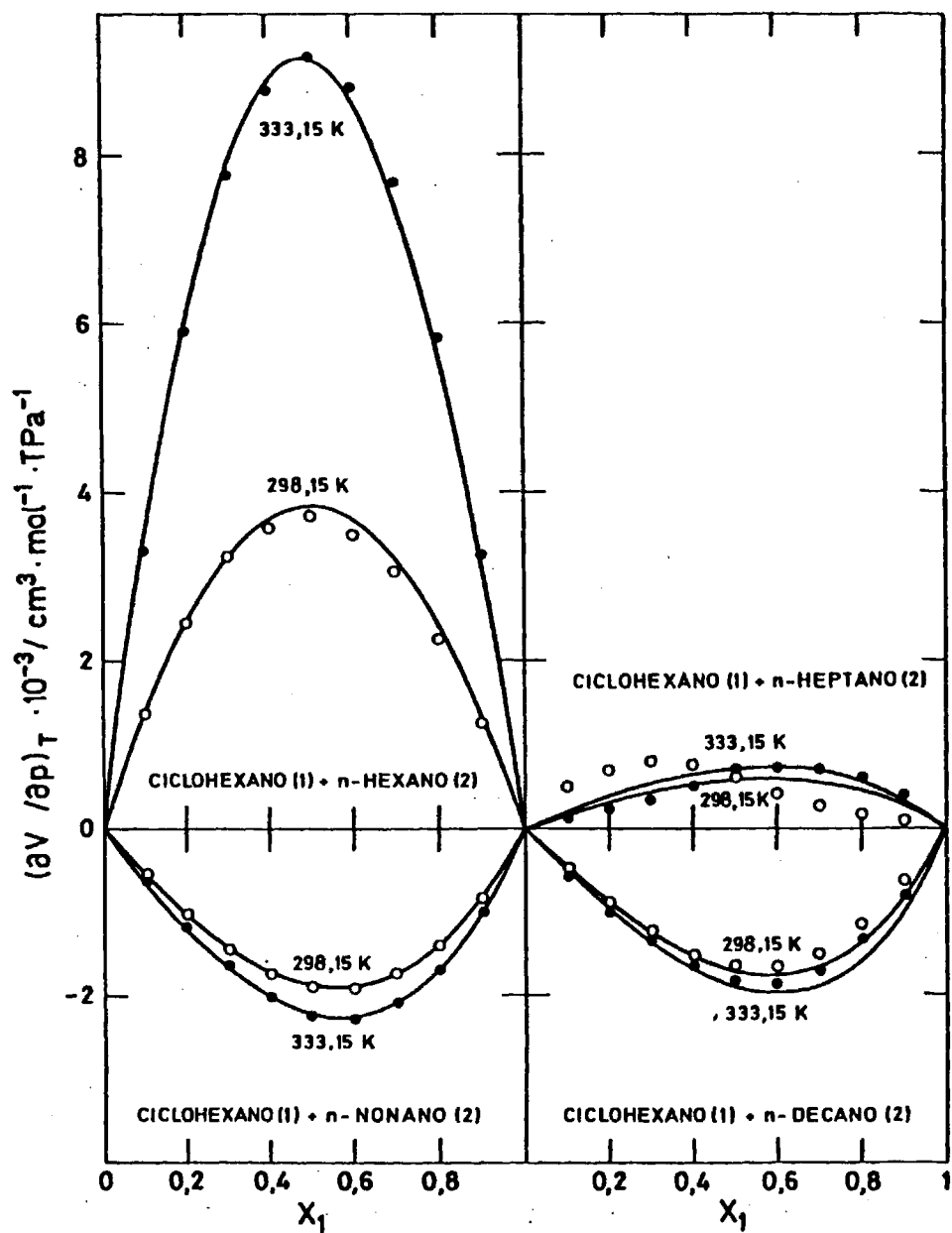


FIG. 7.3. — Valores de $(\partial V / \partial p)_T$: —, teoría de Patterson ; Resultados experimentales, \circ 298,15 K , \bullet 333,15 K

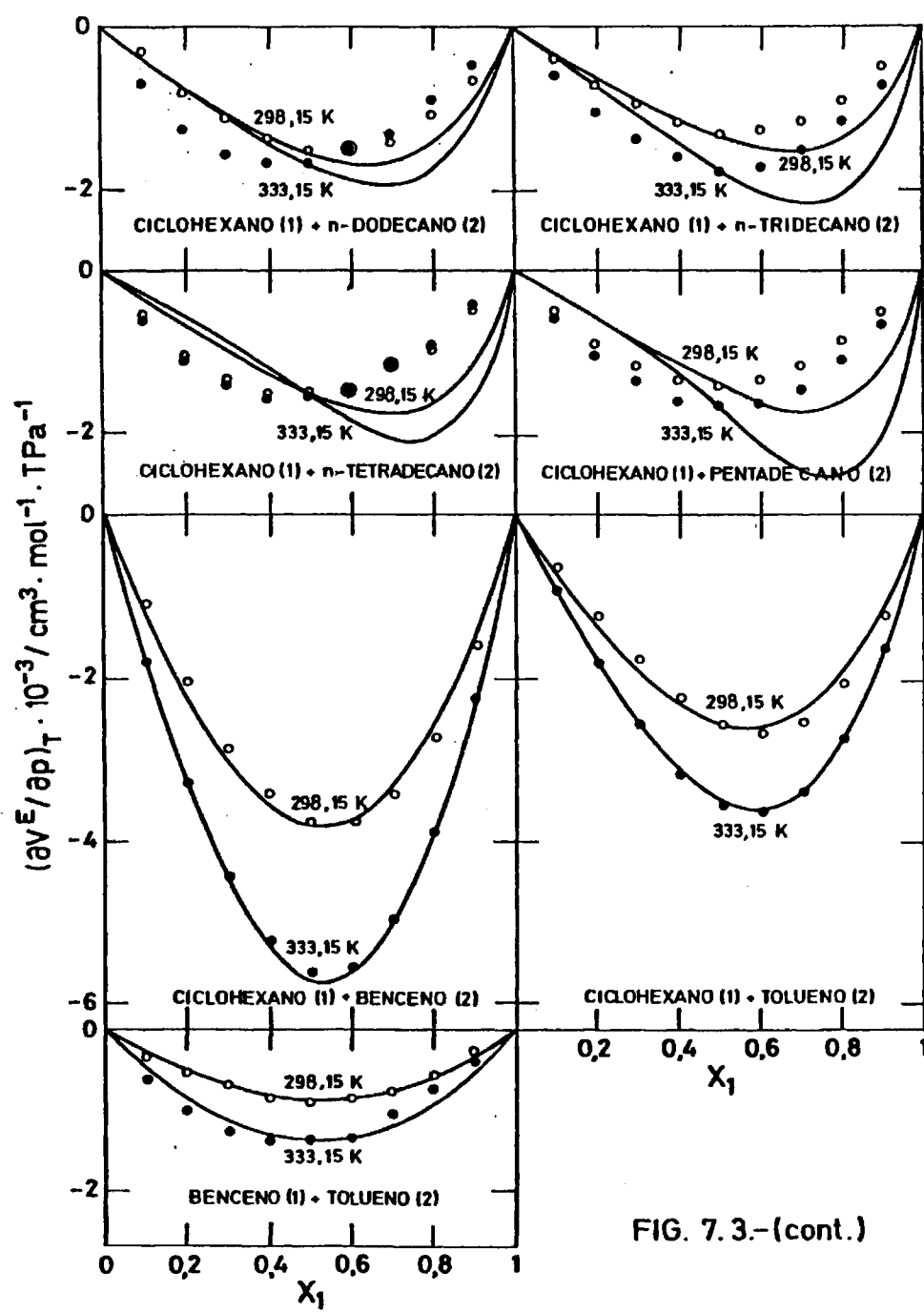


FIG. 7.3.-(cont.)

de H^E a 298,15 K. Dichos valores se han representado frente a la fracción molar y comparados con los experimentales¹⁰³ para los sistemas ciclohexano + *n*-alcanos en la Figura 6.4.

En la Tabla 7.5 se dan los valores de X_{12} obtenidos a partir de medidas de H^E para los sistemas ciclohexano + *n*-alcanos a 298,15 K. Se puede observar que dicho parámetro aumenta regularmente con la longitud de la cadena del *n*-alcano, de modo que si bien para los sistemas con *n*-alcanos de bajo número de átomos de carbono difieren de los obtenidos a partir de $(\partial V/\partial p)_T$, al final de la serie del orden de magnitud es semejante.

7.4.4.- Cálculo del volumen de exceso

Esta función de exceso se ha calculado mediante la ecuación

$$V^E/(x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) = \tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (7.28)$$

en la cual si bien el parámetro de interacción v^2 no aparece, éste interviene a través de \tilde{T} y \tilde{v} de la disolución.

Obtenido X_{12} a partir de las medidas de $(\partial V/\partial p)_T$, se ha calculado el volumen de exceso mediante la anterior ecuación para los sistemas ciclohexano + *n*-alcanos y los valores obtenidos representados frente a la fracción molar y comparados con los experimentales⁷⁶ en la Figura 6.5.

7.5.- DISCUSION

Analogamente a los visto en el Capítulo anterior, para los sistemas formados por ciclohexano con *n*-alcanos de bajo número de átomos de carbono (Fig. 7.3) esta teoría predice con corrección los resultados experimentales, presentando cuando el número de carbonos del *n*-alcano aumenta similares discrepancias en cuanto a la posición del máximo que la teoría de Flory, si bien ahora son mas acentuadas. Para los sistemas con compuestos aromáticos los resultados son igualmente correctos.

Podemos por tanto concluir que cuanto mas parecido sea el tamaño de las moléculas que constituyen la mezcla, mas se aproxima la teoría a la realidad, aunque este modelo con potencial de Lennard-Jones, mas sofisticado que el de Flory, no mejora los resultados.

El parámetro X_{12} para la mezcla formada por dos componentes aromáticos (Tabla 7.4) es menor que cuando uno de los compuestos es aromático y el otro no aromático, siendo de magnitud similar cuando se trata de los sistemas ciclohexano + benceno y ciclohexano + tolueno. Por otra parte cuando los sistemas están formados por dos componentes no aromáticos, ciclohexano + *n*-alcanos, el parámetro es para los sistemas de número de carbonos bajo similar al de benceno + tolueno, siendo mayor cuando aumenta la longitud de la cadena.

Se ha calculado el parámetro X_{12} para los sistemas benceno + *n*-alcanos siendo a 298,15 K para benceno + *n*-hexano = 21, benceno + *n*-octano = 18, benceno + *n*-decano = 20, benceno + *n*-dodecano = 22, benceno + *n*-tetradecano = 27 y benceno + *n*-hexadecano = 33 J. cm⁻³. El parámetro es ahora considerablemente mayor que para los sistemas ciclo-

hexano + n -alcanos. Esto confirma el resultado que se obtiene cuando se aplicaba el potencial de Flory, de que para sistemas en que ambos componentes eran similares desde un punto de vista energético el parámetro es menor que cuando no lo son. Sin embargo en este caso aparece otro segundo efecto y es el tamaño de las moléculas, observándose que X_{12} es totalmente similar cuando se trata de moléculas de aproximadamente el mismo tamaño e interacción energética, aumentando a medida que aumenta la longitud de la cadena del n -alcano y la interacción energética entre las moléculas.

En la Figura 6.4, en la que se han representado los resultados de H^E según la teoría de Patterson y los experimentales a 298,15 K, podemos apreciar una mejor concordancia que en el caso de la teoría de Flory, aunque para los dos primeros sistemas este invertido el sentido de la variación de H^E . Para los restantes sistemas se da correctamente la variación de H^E con la longitud de la cadena con mejor aproximación en el orden de magnitud. Evidentemente esto es consecuencia de que ahora la variación del parámetro X_{12} con la longitud de la cadena obtenido de $(\partial V/\partial p)_T$ es a partir del sistema ciclohexano + n -nonano creciente del mismo modo que lo es el calculado a partir del calor de mezcla (Tabla 7.5).

En la Figura 6.5 se han representado los valores de V^E calculados con el parámetro X_{12} obtenido según Patterson y los experimentales a 298,15 K, en este caso la mejor que se observa es muy pequeña con respecto a la teoría de Flory.

Comparando las Figuras 6.4 y 6.5 se puede concluir que la teo

ría de Patterson es mas realista con respecto a las propiedades de tipo energético como es el calor de mezcla, sin embargo no mejora los resultados obtenidos según la teoría de Flory para las propiedades volumétricas.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.- Con objeto de comprobar las instalaciones montadas para la medida de la compresibilidad isotérmica mediante una técnica de tipo piezométrico, se ha determinado dicha magnitud para el ciclohexano a cuatro temperaturas diferentes. La concordancia entre nuestras medidas experimentales y las bibliográficas es excelente.

2.- Se ha medido la compresibilidad isotérmica κ_T , para los n -alcanos desde el n -hexano al n -pentadecano, ambos inclusive, a excepción del n -undecano, a 298,15 , 308,15 , 318,15 y 333,15 K.

La compresibilidad aumenta con la temperatura y disminuye con la longitud de la cadena. La densidad también cambia regularmente pero en sentido contrario a la compresibilidad, esto es, aumenta con la longitud de la cadena y decrece con la temperatura. Esta tendencia opuesta es lógica; cualquier aumento en la longitud de la cadena dentro de una serie homóloga hace que aumente la densidad debido a que disminuye el espacio libre entre moléculas, con lo cual aumenta la posibilidad de comprimirlas.

3.- Se ha medido a 298,15 , 308,15 , 318,15 y 333,15 K la compresibilidad del benceno y tolueno. La compresibilidad sigue el orden decreciente ciclohexano, benceno y tolueno, que no es el contrario al de las densidades; lógicamente es debido a que no pertenecen a la misma serie.

4.- Para las mismas temperaturas que los compuestos puros se ha medido κ_T para los siguientes sistemas de ciclohexano + *n*-alcanos:

ciclohexano + <i>n</i> -hexano	ciclohexano + <i>n</i> -decano
ciclohexano + <i>n</i> -heptano	ciclohexano + <i>n</i> -dodecano
ciclohexano + <i>n</i> -octano	ciclohexano + <i>n</i> -tridecano
ciclohexano + <i>n</i> -nonano	ciclohexano + <i>n</i> -tetradecano
ciclohexano + <i>n</i> -pentadecano	

Para estos sistemas se ha calculado la compresibilidad isotérmica de exceso κ_T^E . Para los sistemas ciclohexano + *n*-hexano y + *n*-heptano es ta función de exceso es negativa, el sistema ciclohexano + *n*-octano es ideal y para los restantes sistemas es positiva. Exceptuando el sistema ciclohexano + *n*-hexano el valor de κ_T^E es tan pequeño que la posible variación con la temperatura está dentro del error experimental; para el sistema ciclohexano + *n*-hexano κ_T^E aumenta en valor absoluto con la temperatura. Para todos los sistemas la función de exceso es máxima, en valor absoluto, en el entorno de fracción molar $x=0,5$.

5.- Se ha determinado la compresibilidad isotérmica a las mismas temperaturas que para las sustancias puras para las mezclas de compuestos cíclicos siguientes:

ciclohexano + benceno	ciclohexano + tolueno
benceno + tolueno	

La función de exceso κ_T^E , es positiva para todos los sistemas, aumenta con la temperatura y es simétrica respecto a la fracción molar. Sigue el orden decreciente ciclohexano + benceno, ciclohexano + tolueno y benceno + tolueno.

6.- Para el sistema ciclohexano + benceno, a partir de κ_T y de datos de la expansibilidad α y la capacidad calorífica a presión constante C_p , se ha calculado la compresibilidad adiabática κ_s , la capacidad calorífica a volumen constante C_v y el cociente de capacidades caloríficas γ .

Las correspondientes funciones de exceso κ_s^E y C_v^E han sido calculadas. La primera de ellas es positiva y aumenta con la temperatura mientras que C_v^E es negativa y disminuye en valor absoluto con la temperatura. Las funciones presentan máximos o mínimos en el entorno de fracción molar $x=0,5$.

7.- A partir de las medidas experimentales de $(\partial V/\partial p)_T$ se ha calculado el parámetro energético X_{12} de la teoría de Flory. Este parámetro varía con la fracción molar, por tanto con el parámetro X_{12} correspondiente a la mezcla equimolecular hemos recalculado los valores de $(\partial V/\partial p)_T$ y a partir de estos se ha obtenido $(\partial V^E/\partial p)_T$. Los resultados experimentales y los que predice la teoría coinciden excelentemente para los sistemas en que las moléculas que los constituyen no difieren excesivamente en tamaño; así la concordancia es muy buena para todos los sistemas cíclicos y los sistemas ciclohexano + n -alcanos con bajo número de átomos de carbono.

8.- Para un potencial tipo Lennard-Jones y siguiendo la formulación de Patterson se ha calculado el parámetro energético X_{12} a partir de $(\partial V/\partial p)_T$ para todos los sistemas medidos. Analogamente a cuando se emplea la teoría de Flory, X_{12} cambia con la fracción molar, por lo que con el parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular se han recalculado los valores de $(\partial V/\partial p)_T$ y a partir de estos los de $(\partial V^E/\partial p)_T$. Los re

sultados son análogos a los de Flory, si bien para los sistemas ciclohexano + *n*-alcanos de elevado número de átomos de carbono las discrepancias son mayores.

9.- Con el parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular, calculado a partir de medidas $(\partial V/\partial p)_T$ mediante ambas teorías, se ha calculado el calor de mezcla y el volumen de exceso a 298,15 K para los sistemas ciclohexano + *n*-alcanos. Para el volumen de exceso ambas teorías dan resultados similares, mucho menores que los experimentales. En el caso del calor de mezcla, la teoría de Flory solo predice correctamente el signo, siendo los resultados obtenidos mucho menores que los experimentales; sin embargo la teoría de Patterson da resultados mucho mas realistas.

10.- Se puede concluir que cuando se trata de predecir una propiedad termodinámica como es $(\partial V^E/\partial p)_T$ y se utiliza un parámetro energético obtenido a partir de dicha propiedad, ambas teorías se ajustan muy bien a la realidad cuando se trata de moléculas de parecido tamaño; no obteniéndose ningún tipo de mejora o incluso mayores discrepancias utilizando un potencial de tipo Lennard-Jones.

Por otra parte, y ambas teorías incurren en el mismo defecto, a partir de distintas propiedades de exceso se obtienen valores de X_{12} diferentes, por lo que con un único parámetro X_{12} no se pueden obtener las diferentes propiedades termodinámicas de la mezcla, si bien en el caso del calor de mezcla la teoría de Patterson con potencial Lennard-Jones da mejores resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. TYRER D.; *J. Chem. Soc.*, 103, 1675 (1913)
2. TYRER D.; *J. Chem. Soc.*, 105, 2534 (1914)
3. TYRER D.; *Z. Phys. Chem.*; 87, 182 (1914)
4. STAVELEY L.A.K., TUPMAN W.I. y HART T.R.; *Trans. Farad. Soc.*, 51, 323 (1955)
5. FREYER E.B., HUBBARD J.C. y ANDREWS D.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 759 (1929)
6. SHAAFFS W.; *Z. Phys. Chem.*, 194, 28 (1944)
7. DANUSSO F.; *Att. Rend. Reale Accad. Naz. Lincei*, 13, 131 (1952)
8. FORT R.J. y MOORE W.R.; *Trans. Farad. Soc.*, 514, 61, 2102 (1965)
9. JAIN D.V., NORTH A.M. y PETHRICK R.A.; *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, 70, 1292 (1974)
10. HERBEUVAL J.P.; *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 273, 189 (1971)
BOULE P., BARRIOL J. y HERBEUVAL J.P.; *Item.*, 1, 58 (1972)
HERBEUVAL J.P. y GAULARD M.L.; *C. R. Acad. Sci. Ser. B*, 278, 267 (1974)
HERBEUVAL J.P. y GAULARD M.L.; *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 71, 326 (1974)
11. VILCU R. y SIMION A.; *Rev. Roumaine Chim.*, 20, 11, 1359 (1975)
12. LANGGUTH U., MUCLLER B. y BRITTICH H.; *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 258, 495 (1977)
13. SINGH R., PRAKASH S. y PRAKASH O.; *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 667 (1978)
14. TAKAGI T.; *Rev. Phys. Chem. Japan*, 48, 10 (1978); y 48, 16 (1978)

15. KIIYOHARA O., HALPIN C.J. y BENSON G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 721 (1978)
16. DAYANTIS J.; *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 267, 223 (1968)
17. RICHARD A. y ROGERS K.S.; *Can. J. Chem.*, 49, 3956 (1971)
18. ROGERS K.S., BURKAT R. y RICHARD A.; *Can. J. Chem.*, 51, 1183 (1973)
19. BURKAT R.K. y RICHARD A.J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 271 (1975)
20. SAHLI B., GAGER H. y RICHARD A.J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 8, 179 (1976)
21. RICHARD A.J., MCCRIKARD K.J. y FLEMING P.B.; *J. Chem. Thermodyn.*, 11, 93 (1979)
22. GIBSON R.E. y KINCAID J.F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 511 (1938)
GIBSON R.E. y LOEFFLER O.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2515 (1939);
y 63, 298 (1941)
GIBSON R.E. y LOEFFLER O.H.; *J. Chem. Soc.*, 3092 (1951)
23. EDULJEE H.E. y NEWITT D.M.; *J. Chem. Soc.*, 3086 (1951)
NEWITT D.M. y WEALE K.E.; *J. Chem. Soc.*, 3092 (1951)
24. CUTLER W.G., McMIKLE R.H., WEBB W. y SCHIESSLER R.W.; *J. Chem. Phys.*, 29, 727 (1958)
25. HOLDER G.A. y WHALLEY E.; *Trans. Farad. Soc.*, 58, 2095 (1962);
y 58, 2108 (1962)
26. DIAZ PEÑA M. y McGLASHAN M.L.; *Trans. Farad. Soc.*, 55, 2018 (1959)
27. BOELHOUWER J.W.M.; *Physica*, 26, 1021 (1960)
28. EWING M.B., MARSH K.N. y STOKES R.H.; *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 637 (1972)
EWING M.B. y MARSH K.N.; *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 267 (1978)
29. SHRAIBAR L.S.; *Israel J. Chem.*, 13, 185 (1975)

30. BLINOWSKA A. y BROTHOW W.; *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 787 (1975)
31. VAN LAAR J.J. y LORENZ R.; *Z. Anorg. Chem.*, 145, 239 (1925)
32. HILDEBRAND J.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 69 (1929)
33. GUGGENHEIM E.A.; *Proc. Roy. Soc.*, A148, 304 (1935)
FOWLER R.H. y GUGGENHEIM E.A.; "*Statistical Thermodynamics*",
Cambridge University Press (1939)
GUGGENHEIM E.A.; *Mixtures*, Oxford University Press (1952)
34. EYRING H.; *J. Chem. Phys.*, 4, 283 (1936)
EYRING H. y HIRSCHFELDER J.O.; *J. Chem. Phys.*, 41, 249 (1937)
HIRSCHFELDER J.O.; *J. Chem. Educ.*, 16, 540 (1939)
35. LENNARD-JONES J.E. y DEVONSHIRE A.F.; *Proc. Roy. Soc.* A163, 63
(1937); y A164, 1 (1938)
36. KIRKWOOD J.G.; *J. Chem. Phys.*, 18, 380 (1950)
37. PRIGOGINE I. y GARIKIAN G.; *Physica*, 16, 239 (1950)
PRIGOGINE I. y MATHOT V.; *J. Chem. Phys.*, 20, 49 (1952)
38. ROWLINSON J.S.; *Proc. Roy. Soc.*, A214, 192 (1952); *J. Chem. Phys.*,
20, 337 (1952); y *Trans. Farad. Soc.*, 50, 647 (1954)
39. SALSBERG Z.W. y KIRKWOOD J.C.; *J. Chem. Phys.*, 20, 1538 (1952);
y 21, 2169 (1953)
40. CERNUSCHI F. y EYRING H.; *J. Chem. Phys.*, 7, 547 (1939)
41. ONO S.; *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*
Japan, 10, 150 (1947)
42. PEEK H.M. y HILL T.L.; *J. Chem. Phys.*, 18, 1252 (1950)
43. ROWLINSON J.S. y CURTISS C.F.; *J. Chem. Phys.*, 19, 1519 (1951)
44. DE BOER J.; *Proc. Roy. Soc.*, A215, 1 (1952)
45. MAYER J.E. y CARERI G.; *J. Chem. Phys.*, 20, 1001 (1952)

46. DIAZ PEÑA M. y LOMBARDERO M.; *An. R.S.E.F. y Q.*, B62, 945 (1966);
y A63, 7, 21, 59, 67 (1967)
LOMBARDERO M. y DIAZ PEÑA M.; *An. Fis.*, A65, 77 (1969)
47. PITZER H.; *J. Chem. Phys.*, 7, 853 (1939)
48. LONGUET-HIGGINS H.C., *Proc. Roy. Soc.*, A205, 247 (1951)
BROWN W.B. y LONGUET-HIGGINS H.C.; *Proc. Roy. Soc.*, A209, 416
(1951)
COOK D. y LONGUET-HIGGINS H.C.; *Proc. Roy. Soc.*, A209, 28 (1951)
49. PRIGOGINE I., BELLEMANS A. y ENGLERT-CHOWLES A.; *J. Chem. Phys.*,
24, 518 (1956)
50. FLORY P.J., ORWOLL R.A. y VRIJ A.; *J. Am. Chem. Educ.*, 86, 3507
(1964); y 86, 3515 (1964)
51. PATTERSON D., BHATTACHARYYA S.A. y PICKER P.; *Trans. Farad. Soc.*,
64, 648 (1968)
PATTERSON D. y DELMAS G.; *Trans. Farad. Soc.*, 65, 708 (1969); y
Disc. Farad. Soc., 94, 98 (1970)
PATTERSON D. y BARDIN J.M.; *Trans. Farad. Soc.*, 66, 321 (1970)
52. TAIT P.G.; " *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger*" Vol. II (1888)
53. HUDLESTON L.J.; *Trans. Farad. Soc.*, 33, 97 (1937)
54. " *International Critical Tables* ", McGraw-Hill (1927)
55. BRIGMAN P.W.; *Amer. J. Wash. Acad. Sci.*, 21, 381 (1931)
ADAMS L.H. y GIBSON R.E.; *J. Wash. Acad. Sci.*, 21, 381 (1931)
ALLEN G., GEE G., MANGARAJ D., SIMS D. y WILSON G.J.; *Polimer*,
1, 467 (1960)
56. PRIGOGINE I.; " *The Molecular Theory of Solutions* ", North-
Holland Publ. Co., Amsterdam (1957)

57. ORWOLL R.A. y FLORY P.J.; *J. Chem. Educ.*, 89, 6814 (1967); y 89, 6822 (1967)
58. Dato proporcionado por la casa proveedora, PIREX SOVIREL
59. ROSSINI F.D. y col.; "*Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*", API Research Project 44, Carnegie Press, Pittsburg (1967)
60. LUKS K.D., DAVIS H.T. y KOHN J.P.; *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 311 (1975)
61. DUNLAP R.D. y SCOTT R.L.; *J. Chem. Phys.*, 66, 631 (1962)
62. DIAZ PEÑA M. y CAVERO B.; *An. R.S.E.F. y Q.*, B60, 5, 357 (1964)
63. DIAZ PEÑA M. y McGLASHAN M.L.; *Trans. Farad. Soc.*, 57, 1511 (1961)
64. GROLIER J.P., WILHELM E. y MAMEDI M.H.; *Ber. Bun. Ges. Physik. Chem.*, 82, 1282 (1978)
65. SUBRAHMANYAM S.V. y RAJAGOPAL E.; *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 85, 256 (1973)
66. MOELWYN-HUGHES E.A. y THORPE P.L.; *Proc. Roy. Soc. London, Ser A* 278, 574 (1964)
67. DESPHANDE D. y BHAJGADDE L.G.; *Austr. J. Chem.*, 24, 187 (1971)
68. RUZICKA L. y BOEKENOOGEN H.A.; *Helv. Chim. Acta*, 16, 487 (1933)
69. RAJAGOPAL E. y SUBRAHMANYAM S.V.; *J. Chem. Thermodyn.*, 6, 873 (1974)
70. SCHAMP H.W. Jr., HASTINGS J.R. y WEISSMAN S.; *The Phys. Fluids*, 8, 1 (1965)
71. MATHIESON A.R. y THYNNE J.C.J.; *J. Chem. Soc.*, 3708 (1956)
MATHIESON A.R.; *J. Chem. Soc.*, 4444 (1958)
72. RIDGEWAY K. y BUTTLER P.A.; *J. Chem. Eng. Data*, 12, 509 (1967)

73. LETCHER T.M.; *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 205 (1975)
74. GOATES J.R., OTT J.B. y MOELLMER J.F.; *J. Chem. Thermodyn.*, 9, 249 (1977)
75. GOMEZ-IBÁÑEZ J. y LIU C.T.; *J. Chem. Phys.*, 65, 2148 (1961)
76. SANCHEZ-PAJARES R.G. y NUÑEZ DELGADO J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 11, 815 (1979)
77. DIAZ PEÑA M., TARDAJOS G., ARENOSA R.L. y MENDUÍÑA C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 11, 67, (1979); y 11, 951 (1979)
78. STOOKEY D.J., SALLACK H.M. y SMITH B.D.; *J. Chem. Thermodyn.*, 5, 741 (1973)
79. BEAT L.A., O'NEILL S.P. y WILLIAMSON A.G.; *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 293 (1970)
80. STOKES R.H., LEVIEN B.J. y MARSH K.N.; *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 43, (1970)
81. TANAKA O., KIYOHARA O., D'ARCY P.J. y BENSON G.C.; *Can. J. Chem.*, 53, 2262 (1975)
82. SCATCHARD G., WOOD S.E. y MOCHEL J.M.; *J. Phys. Chem.*, 49, 119 (1939)
83. WOOD S.E. y AUSTIN A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 480 (1945)
84. POWELL R.J. y SWINTON F.L.; *J. Chem. Eng. Data*, 13, 260 (1968)
85. NIGAM R.K. y SINGH P.P.; *Trans. Farad. Soc.*, 65, 950 (1969)
86. REDDY K.C., SUBRAHMANYAM S.V. y BHIMASENACHAR J.; *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 559 (1964)
87. NISSEMA A. y SAYNAJAKANGAS H.; *Finn. Chem. Lett.*, 6, 129 (1976)
88. MURAKAMI S., LAM V.T. y BENSON G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 397 (1969)
89. SUMER K.M. y THOMPSON A.R.; *J. Chem. Eng. Data*, 13, 30 (1968)
90. RASTOGI R.P., NATH J. y MISRA J.; *J. Phys. Chem.*, 71, 1277 (1967)

91. WOOD S.E. y GRAY J.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3729 (1952)
WOOD S.E. y BRUSIE J.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1891 (1943)
92. D'ARCY P.J., HAZLETT J.D., KIYOHARA O. y BENSON G.C.; *Thermochim. Acta*, 21, 297 (1977)
93. ELLIOT K. y WORMALD C.J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 8, 881 (1976)
94. FLORY P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1833 (1965)
ABE A. y FLORY P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1838 (1965)
95. PRIGOGINE I., TRAPPENIERS N. y MATHOT V.; *Disc. Farad. Soc.*, 15, 93 (1953); y *J. Chem. Phys.*, 21, 559 (1953)
96. HILDEBRAND J.H. y SCOTT R.L.; *"Regular Solutions"*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
97. SCOTT R.L.; *Disc. Farad. Soc.*, 15, 44 (1953); y *J. Chem. Phys.*, 25, 193 (1956)
BENINGA H. y SCOTT R.L.; *J. Chem. Phys.*, 23, 1911 (1955)
98. TONKS L.; *Phys. Rev.*, 50, 955 (1936)
99. RICE O.K.; *J. Chem. Phys.*, 12, 1 (1944); y 14, 348 (1946)
100. HILDEBRAND J.H. y SCOTT R.L.; *"Solubility of Non-Electrolytes"*, 3rd. Ed., Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y. (1950)
101. FRANK H.S.; *J. Chem. Phys.*, 13, 495 (1945)
102. SIMHA R. y HADDEN S.T.; *J. Chem. Phys.*, 25, 702 (1956); y 26, 425 (1957)
SIMHA R. y HAVLIK A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 197 (1964)
103. ARENOSA R.L., MENDUÑA C., TARDAJOS G. y DIAZ PEÑA M.; *J. Chem. Thermodyn.*, 11, 159 (1979)
104. ARENOSA R.L.; *Tesis Universidad Complutense*, Madrid (1976)
105. TARDAJOS G.; *Tesis Universidad Complutense*, Madrid (1975)
- NANDA V.S. y SIMHA R.; *J. Phys. Chem.*, 68, 3158 (1964)

